Dr. Maurycy Eustachy Staniewski.

Über die spezifische Wärme einiger fester Elemente bei niedrigen Temperaturen

Über die spezifische Wärme einiger fester Elemente bei niedrigen Temperaturen.

INAUGURAL-DISSERTATION,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Maurycy Eustachy Staniewski

aus Grabów nad Wisłą.

ACAD
FRIBURG
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1911

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0087

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Tad. von Estreicher im II. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Tad. von Estreicher für die freundliche Anregung sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

I. THEORETISCHES.

1. Einleitung.

Das Gesetz, oder richtiger gesagt die Regel, von Dulong und Petit hat eine große Rolle gespielt und spielt sie gewissermaßen noch heute in den Theorien der spezifischen Wärme.

Tatsächlich läßt sich zunächst eine gewisse Regelmäßigkeit konstatieren, die darin besteht, daß sich bei den meisten Elementen metallischen Charakters die sogenannte Atomwärme, d. h. das Produkt aus der spezifischen Wärme eines Elementes in festem Zustande und seinem Atomgewicht der Zahl 6 nähert. Einerseits diese Regelmäßigkeit, andererseits, und vielleicht noch in größerem Maße, die Abweichungen von dieser Regel besitzen für den Theoretiker ein großes Interesse.

Die Entwicklung einer vollständig einwandfreien Theorie der spezifischen Wärme hat noch ziemlich große Schwierigkeiten [1] zu überwältigen, deren Ursache in der ungenügenden Kenntnis der Struktur der Körper liegt.

Nach Richarz [2] treten die Abweichungen von der Regel von Dulong und Petit besonders scharf bei

[1] Lorenz, Ber. d. Deutsch. Ph. Ges. **5**, 237, 1907.
[2] Ann. d. Phys. **48**, 14, 1893.

den Elementen hervor, welche ein kleines Atomgewicht sowie ein kleines Atomvolumen haben.

In der Tat zeigen die Elemente Beryllium, Bor, Silicium, Kohlenstoff — die ein verhältnismäßig kleines Atomgewicht und auch ein kleines Atomvolumen aufweisen — von dem genannten Gesetze die größten Abweichungen. — Besonders klar tritt diese Abhängigkeit zutage bei den allotropen Modifikationen eines und desselben festen Elements [1] : man gewahrt nämlich, daß diejenige Modifikation, welche ein größeres Atomvolumen hat, auch eine höhere spezifische Wärme aufweist. — Auch fand Regnault für ein und dasselbe Stück Kupfer verschiedene spezifische Wärmen, je nachdem das Kupfer durch Hämmern kompakter gemacht wurde oder nicht.

Teilweise kann man sich auch durch die Veränderung der Größe $^{A}/_{D}$ die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur erklären. Bei jeder Temperatur nämlich ändert sich, wenn auch manchmal nur in minimalem Maße, der Zustand des Körpers, und man kann also sagen, daß er in eine andere Modifikation übergeht.

Laemmel [2] geht indeß in seinen Auffassungen weiter, indem er das schon seit dem Jahre 1818 bekannte Dulong-Petit'sche Gesetz überhaupt als unrichtig ansieht, weil man solche Temperaturen auswählen könne, bei welchen entweder die Atomwärmen sich weit von der Zahl 6 entfernen oder, wie beim Kohlenstoff, den Wert 6 sogar erreichen. Als Beispiel gibt Laemmel folgende Zusammenstellung :

[1] A. Wigand, Ann. d. Phys. (4), **22,** 64, 1907.
[2] Ann. d. Phys. (4), **16,** 552, 1905 ; (4), **23,** 61—72, 1907.

	Spez. Wärme	Atom-Gewicht	Atom-Wärme
H (bei —240° nach Dewar 1902) . .	6,2	1	6,2
Li (bei +40° nach Laemmel 1905) .	0,89	7	6,2
C (bei ca. +1500° nach Weber 1875)	0,52	12	6,2
Fe (bei ca. 0° nach Pionchon 1887).	0,111	56	6,2
Au (um +100° nach Violle) . . .	0,0316	197	6,2

Diese Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ist schon seit langem festgestellt ; sie wird aber deutlicher nur dann hervortreten, wenn die Erforschung der spezifischen Wärme auf viel ausgedehnterem Gebiete als bis jetzt vorgenommen werden wird.

2. Zusammenfassung der üblichen kalorimetrischen Methoden.

Von den kalorimetrischen Methoden, die auf der Änderung des Aggregatzustandes der Körper beruhen, kommt in dem uns angehenden Falle in erster Linie die Verdampfungsmethode der verflüssigten Gase, und zwar des Sauerstoffes, Stickstoffes und Wasserstoffes in Betracht.

Der erste, der sich dieses Verfahrens bediente, war J. Dewar im Jahre 1894. Er brachte den untersuchten Körper in ein mit einem verflüssigten, permanenten Gase gefülltes Vakuumgefäß und maß das zur Verdampfung gebrachte Quantum Gas in einem über Wasser gestellten graduierten Cylinder. Zur Berechnung der Resultate war das Beziehen auf die bekannte spezifische Wärme eines Vergleichkörpers nötig. Um das Vakuumgefäß auf der Temperatur der Flüssigkeit zu erhalten und diese Flüssigkeit vor zu raschem Sieden und Unterkühlen zu schützen, verband Dewar mit der Öffnung des Vakuumgefäßes eine lange, ziemlich enge Röhre, tauchte den auf diese Weise verlängerten Apparat tief in ein anderes, weiteres, mit demselben verflüssigten, permanenten Gas gefülltes Vakuumgefäß. Dieser Apparat diente ihm im Jahre 1905 zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Diamants und des Graphits[1] mittels flüssigen Wasserstoffes (−252,5°). Desselben

[1] Proc. of the Royal Society **76**, 325, 1905.

Apparates bediente er sich auch im Verein mit P. Curie zur Bestimmung der durch Radiumbromid entwickelten Wärme [1].

Die zur Verdampfung gebrachte Gasmenge kann man gleichfalls gravimetrisch bestimmen. Auf diese Weise haben C. Forch [2] und P. Nordmayer mittels flüssiger Luft die spezifischen Wärmen des Chroms, Schwefels, Siliciums und einiger Salze bestimmt ; später [3] haben P. Nordmayer und A. L. Bernoulli noch mehr als zwanzig Bestimmungen mittels derselben Methode gemacht. Als Verdampfungswärme der flüssigen Luft von mittlerer Zusammensetzung nahmen sie den Wert von fünfzig Kalorien an, das den Durchschnitt zwischen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs (52 cal. bei — 182°) und des Stickstoffs (48 cal. bei —195,7°) darstellt. Die Temperatur der flüssigen Luft, die sie mit einem Pentanthermometer maßen, betrug nach ihnen während der Dauer der Versuche —185°.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Idee des Eiskalorimeters zeigen die Versuche H. E. Schmitz im Jahre 1903 [4]. Schmitz gibt an, daß die von ihm angewandte Methode von Joly [5] beschrieben und später ganz unabhängig von dem Letzteren von Dewar erfunden und gebraucht worden war. Diese Methode beruht darauf, daß man den in flüssiger Luft oder auch Kühlungsmittel anderer Art, abgekühlten Körper in Wasser taucht, dessen Temperatur 0° beträgt, ihn dann solange darin hält, bis sich ein Eismantel um den Körper herum

[1] Mme Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, 3. Aufl. Braunschweig, Vieweg und Sohn 1904, S. 84.

[2] Ann. d. Physik (4) **20,** 423, 1906.

[3] Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **5,** 175, 1907.

[4] Proc. Royal Soc. London **72,** 187, 1903.

[5] « Nature » vol. **52,** 80, 1895.

gebildet hat, dann ihn aus dem Wasser herausnimmt, schnell das etwa anhaftende Wasser mittels kalten Filtrierpapiers entfernt und dann wägt. Auf die sorgfältige und genaue Ausführung dieses Verfahrens wollen wir später des näheren eingehen.

Im Jahre 1891 bestimmte Zakrzewski [1] mittels des Eiskalorimeters die spezifischen Wärmen zwischen 0° und —100° von Platin, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Eisen, Glas, Kohlenstoff, Aluminium und Wasserstoff im Palladium. Er bediente sich mit kleinen Abänderungen des Bunsen'schen Kalorimeters. Die dadurch erzielte Volumvermehrung kann man sehr genau am Quecksilberfaden in der Kapillare ablesen. Statt des Wassers, das man bei Bunsen'schen Kalorimeter in das innere Reagensglas gießt, nahm Zakrzewski eine Mischung von Wasser mit Alkohol im Verhältnis 13 : 7.

Die Dampfkalorimeter, die auf der Vergrößerung oder Verminderung des Volumens beruhen, wie die Dampfkalorimeter Rosentals und Neesens oder Bunsens, welch letzterer auf der Bestimmung der Wärmemenge aus dem Gewichte des kondensierten Dampfes basiert ist, sind meines Wissens zur Bestimmung der spezifischen Wärme der festen Körper in niedrigen Temperaturen nicht angewendet worden.

Unlängst hat Eucken [2] eine Methode veröffentlicht, die auf der Zufuhr von Wärme mittels des galvanischen Stromes beruht. Dem Ausdrucke des Verfassers nach ist die zu untersuchende Substanz gleichzeitig Kalorimeter. Die Erwärmung erfolgt elektrisch durch einen Platindraht ; derselbe Draht dient als Widerstand-

[1] Rozprawy Akademii Umiejętności, Wydz. mat.-przyrod., Krakau, **23,** 327 (1891).

[2] Phys. Zeitschrift **10,** 586, 1909.

thermometer zur Temperaturmessung. Die Wärmeabgabe nach außen hin wird auf das Möglichste reduziert, so daß während des Ausgleiches der zugeführten Wärme im Innern, ihr Verlust nach außen hin gering ist. Mittels dieser Methode hat Eucken in den niedrigen Temperaturen die spezifische Wärme des AgCl, HgCl und $PbCl_2$ bestimmt. Seine Versuche hat Eucken noch nicht zu Ende geführt.

Mittels der allbekannten Mischungsmethode sind ziemlich häufig die spezifischen Wärmen der festen Elemente bestimmt worden, dies jedoch anfangs nur im Bereiche der Zimmertemperatur (+ 20°) und der Temperatur der festen Kohlensäure resp. deren Mischung mit Alkohol oder Äther. Im Jahre 1848 hat Person [1] die spezifische Wärme des Phosphors zwischen −21° und +7° bestimmt, Regnault [2] die des Kaliums (−78° bis +10°), Bleies (−75° bis 11°), Broms (−75° bis +20°), Natriums (−79,5° bis +28°), Phosphors (−78° bis +10°), Quecksilbers (−78° bis −40°); noch später führte H. F. Weber [3] die Messungen der spezifischen Wärme des Bors, Kohlenstoffs (Graphit) aus, desgleichen Pebal und Jahn [4], L. Schüz [5], Behn [6], Tilden [7], Schmitz [8] und andere. Was aber die Temperaturen der verflüssigten permanenten Gase anbetrifft, wie die des Sauerstoffs oder der Luft, so war,

[1] Pogg. Ann. **74,** 511, 1848.
[2] Ann. d. Ch. et de Pharm. (3) **26,** 261, 1849.
[3] Pogg. Ann. **154,** 367, 533, 1875.
[4] Wied. Ann. **27,** 584, 1886.
[5] Wied. Ann. **46,** 177, 1892.
[6] Wied. Ann. **66,** 237, 1898.
[7] Proc. Roy. Soc. **66,** 245, 1900.
[8] Proc. Roy. Soc. **72,** 177, 1903.

wie es scheint, Trowbridge[1] der erste, der Bestimmungen des Aluminiums, Eisens und Kupfers zwischen —181° und der Zimmertemperatur ausgeführt hat. Das auf spezifische Wärme untersuchte Metall kühlte er direkt im Kühlungsmittel ab.

In demselben Jahre hat Behn[2] die Messungen der spezifischen Wärme der Metalle wie Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Blei, Palladium, Iridium und Platin zwischen —186° und der Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Temperatur des Bades maß er mit Thermoelementen aus Eisen und Konstantan. Das zu untersuchende Metall befestigte er in Form eines Zylinders an einem Seidenfaden und brachte es in ein passendes, trockenes Reagensglas. Dieses wurde sodann mit einem Gummistopfen verschlossen und darauf in das Bad eingesenkt, woselbst es eine Stunde oder noch länger verblieb. Das auf solche Weise abgekühlte Metall brachte er sodann schnell ins Kalorimeter. Das kalorimetrische Thermometer war in Zehntelgrade eingeteilt; als Kalorimeterflüssigkeit diente ihm Wasser.

Wenige Jahre später hat Tilden[3] in ähnlicher Weise verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß er statt flüssiger Luft (wie Behn es tat) flüssigen Sauerstoff benutzte und die Metalle in beweglichen metallischen Gefäßen abkühlte. H. E. Schmitz[4] kühlte die Metalle direkt in flüssiger Luft ab.

In letzter Zeit haben T. W. Richards und F. G.

[1] Science vol. **8,** 6, 1898, zitiert in Science Abstracts, 1898, 1325.

[2] Wied. Ann. **66,** 236, 1898.

[3] Proc. Roy. Soc. **66,** 245, 1900; **71,** 220, 1903; **73,** 226, 1904.

[4] Proc. Roy. Soc. **72,** 177, 1903.

Jackson[1] die spezifische Wärme von 25 festen Elementen in sehr genauer Weise mittels der Mischungsmethode bestimmt. Sie kühlten die Metalle in einem sinnreich konstruierten, beweglichen Apparate ab.

Lindemann und Nernst[2] modifizieren die bekannte Einrichtung des Berthelot'schen Kalorimeters in der Weise, daß sie, statt das Wasser als kalorimetrische Flüssigkeit zu nehmen, ein zylindrisches, dickwandiges kupfernes Gefäß von 400 g zur Aufnahme des erhitzten beziehungsweise abgekühlten Körpers anwenden. Infolge seiner großen thermischen Leitfähigkeit behält das kupferne Gefäß praktisch dieselbe Temperatur an jeder Stelle, so daß in diesem Falle das Rühren zwar unmöglich, aber auch unnötig ist. Um eine bessere thermische Isolation dem kalorimetrischen Gefäße zu sichern, wurde es in ein Dewarsches Vakuumgefäß eingesetzt. Das Vakuumgefäß befindet sich seinerseits in einem Bade von konstanter Temperatur. Die Temperatur des kupfernen Gefäßes und die Änderungen derselben bei dem Versuche, messen Nernst und Lindemann mittels genau kalibrierten Thermoelementes.

[1] Zt. f. Ph. Ch. **70,** 414, 1910.
[2] Journ. de Physique (4), **9,** 721 ff. 1910.

3. Kritische Bemerkungen.

Über die Genauigkeit und Brauchbarkeit der oben beschriebenen Methoden läßt sich Folgendes sagen:

Bunsens Kalorimeter gibt sehr genaue Resultate der Messungen der spezifischen Wärme in höheren Temperaturen. Der schnelle Austausch der dem kalorimetrischen Wasser bei 0° zugeführten Wärme beruht auf dem für diesen Zweck günstigen Unterschied des spezifischen Gewichtes des Wassers bei 0° und bei +4°. Wenn wir soviel Wärme zuführen, daß die Temperatur der gesamten Wassermenge +4° nicht übersteigen kann, dann senken sich die wärmeren Schichten des Wassers als spezifisch schwerere nach unten, erwärmen leicht und schnell das dünne Glas und die außerhalb des Reagensglases befindliche Wasserschicht, diese Schicht senkt sich wiederum nach unten und schmilzt so das Eis. Der Schmelzvorgang verläuft von selbst und verhältnismäßig schnell. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn wir statt Wärme in die kalorimetrische Flüssigkeit Kälte einführen. Die sich an der Außenwand des Reagensglases bildende Eisschicht stört als Wärmeisolator die weitere Eisbildung, verlangsamt den Versuch und macht damit sein schließliches Ergebnis unsicher. «Man kann — wie Pfaundler [1] meint — diese Schwierigkeit umgehen, indem man die zu messende Kältemenge durch überschüssig mit-

[1] Müller-Pouillet-Pfaundler, Physik, 10. Aufl., III. Bd. S. 157.

eingeführte bekannte Wärmemenge kompensiert. Diese mittelbare Bestimmung der spezifischen Wärme macht aber die Methode außerordentlich kompliziert.

Die analoge, nur gravimetrische « Ice Methode » von Dewar, Joly und H. E. Schmitz gibt sehr genaue Resultate und ist, wie schon erwähnt wurde, sehr einfach. Die ganze Schwierigkeit hat nach H. E. Schmitz ihre Ursache darin, daß die an der Oberfläche des abgekühlten Metalls okkludierte, kalte Luft durch eine sich schnell bildende Eiskruste abgesperrt wird und darin Kanäle bildet, woraus die Luft später wieder entweicht. Leicht erklärlich und naturgemäß ist es, daß bei diesem Vorgange Wasser in die Kanäle eindringt und so eine Zunahme des Gewichts bewirkt. Die Form der Metallstücke und die Zeitdauer der Immersion hat infolgedessen einen, freilich nicht bedeutenden Einfluß auf die Resultate des Messungen, was uns ersichtlicher aus der I. und II. Tabelle wird.

Tabelle I [1].

Dauer der Immersion	Kupf. Cylinder mit flach. Boden 101,15 g	Kupf. Kugel 62,49 g	Kupf. Cylinder mit abgerundet. Boden 161,57 g
	Scheinb. sp. Wärme	Scheinb. sp. Wärme	Scheinb. sp. Wärme
3 bis 6 Min.	0,0798	0,0800	0,0790
10 Minuten	0,0818	0,0816	0,0800
15 »	0,0816	0,0815	0,0801
30 »	0,0837	0,0829	0,0817

[1] Diese Tabelle ist der Arbeit H. E. Schmitz's « On the Determination of Specific Heats, especially at Low Temperatures », Proc. Roy. Soc. **72**, 188—189, 1903, entnommen.

Tabelle II [1].

N.	Das Gewicht des Bleis in g	Form usw. (Die Dauer der Immersion war konstant und betrug stets 5 Min.)	Das annähernde Gewicht des Eises in g	Scheinb. sp. Wärme	
				Exp. 1	Exp. 2
1.	35,06	Würfel; feiner Ring aus Draht zum Aufhängen.	2,6	0,0316	0,0322
2.	36,29	Kugel; feiner Ring aus Draht zum Aufhängen.	2,6	0,0309	0,0301
3.	37,36	Kugel; Flansch zum Aufhängen	2,7	0,0345	0,0305
4.	64,51	Cylinder mit flachem Boden; Flansch zum Aufhängen . .	4,8	0,0319	0,0317
5.	129,30	Ebenso, nur zweimal länger; Flansch zum Aufhängen . .	9,0	0,0309	0,0306
6.	140,90	Kugel; Flansch zum Aufhängen	10,0	0,0304	0,0303
7.	246,30	Kurzer Cylind. mit rund. Boden, Flansch zum Aufhängen . .	17,0	0,0303	0,0304
8.	285,80	Konisch zugespitztes Senkblei; feiner Drahtring zum Aufhäng.	20,0	0,0303	0,0303

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, können die Messungen nur dann annähernd genau sein, wenn das zu untersuchende Metall in genügender Menge zur Verfügung steht.

Die Methode, die auf dem Verlust oder dem Gewinn an Wärme beruht, setzt nach Regnault Vieles voraus, was tatsächlich nicht zutrifft. Sie setzt voraus, daß das Erkalten und selbstverständlich auch das Erwärmen in allen Teilen und durch alle Teile der Substanz gleich-

[1] Diese Tabelle ist der Arbeit H. E. Schmitz's « On the Determination of Specific Heats, especially at Low Temperatures », Proc. Roy. Soc. **72**, 188—189, 1903, entnommen.

mäßig vor sich geht, und daß alle Substanzen ihre Wärme mit gleicher Leichtigkeit annehmen, was aber, wie gesagt, eine ganz unzutreffende Voraussetzung ist.

Die kalorimetrische Methode, die auf dem Verdampfen des verflüssigten permanenten Gases und dem Auffangen des verdampften Gasvolums im Meßzylinder oder auf dem Bestimmen derselben Menge durch Wägung beruht, scheint sehr einfach zu sein. Dewar bekam mittels seiner verbesserten Methode Resultate, deren Fehler seinen Angaben nach 2 % nicht übersteigen. Diese Fehler, bezw. deren Ursachen, sieht Dewar [1] darin, daß erstens der Körper während seines Fallens in das in kalorimetrischem Gefäß verflüssigte Gas, was $\frac{1}{4}$–$\frac{1}{3}$ Sekunden dauert, sich in der kalten Atmosphäre über der Flüssigkeitsoberfläche ein wenig abkühlt und zweitens seine Wärme an die Glasröhrenwände bei eventuellen Stößen an das Zuführungsrohr abgibt. Die Schwierigkeit liegt weiter in dem Umstande, daß die verdampfte Gasmenge sich nicht vollständig auf den normalen Zustand reduzieren läßt, weil das im Kalorimeter bleibende Gas von Schicht zu Schicht eine andere Temperatur hat. Dewar beseitigt diese Schwierigkeit in der Weise, daß er erstens das im Kalorimeter bleibende Gasquantum so klein wie möglich zu machen versucht und zweitens, daß er nach einem jeden neuen Versuche das Volumen des Gases, das er bei diesem Versuche erhält, mit dem unter denselben Umständen mittels einer bekannten Menge Blei erhaltenen Gasvolumen vergleicht; die spezifische Wärme des Bleis ist ihm gleichfalls bekannt und sie ändert ihren Wert wenig mit der Temperatur.

[1] Proc. Roy. Soc. **76,** 325—326, 1905; Chem. News **92,** 181, 1905.

Das Verfahren von Forch, P. Nordmayer und Bernoulli unterscheidet sich von dem Dewarschen nicht nur dadurch, daß die verdampfte Menge des Gases gravimetrisch gemessen wird, sondern auch dadurch, daß die Genauigkeit und Sicherheit dieser Methode viel zu wünschen übrig läßt. Die Fehler dieser Methode, wie die Resultate Nordmayers und Bernoullis[1] zeigen, steigen bis 9 % wie bei Gold und Tantal. Manchmal sind die Resultate ganz befriedigend, wie beispielsweise bei Wolfram: zwischen dem höchsten und dem kleinsten Werte besteht nur eine Differenz von 1 %, aber es hält schwer, diese Fehler zu erklären. Meine eigenen Versuche, die ich analog denen von Forch, Nordmayer und Bernoulli ausgeführt habe, zeigen noch größere Fehler. Daß diese groben Fehler ihre Ursache einzig und allein in dem Vorgange des Verdampfens haben und nicht etwa anderen Umständen zuzuschreiben sind, ist leicht ersichtlich aus dem Gange des Versuches, den ich an dieser Stelle kurz schildern werde.

A. Prüfung der Verdampfungsmethode.

Es genügt, wenn ich nur ein Beispiel anführe, nämlich die Bestimmung der spezifischen Wärme des Glases, das ich später in Form von kleinen, zugeschmolzenen dünnwandigen Gefäßen zu Messungen solcher Substanzen zu verwenden beabsichtigte, die ihres Aggregatszustandes oder anderer Ursachen halber nicht direkt in das verflüssigte Gas eingeführt werden können. Zu diesem Zwecke befestigte ich an einem sehr dünnen Kupferdraht ein Stück dünnen Glases von 1,26 Gramm Gewicht und stellte dies samt einem kleinen, ver-

[1] Ber. d. deutsch. Ph. Ges. 1907, 175.

silberten Vakuumgefäß mit flüssigem Sauerstoff auf die Wagschale und ermittelte das Gewicht. Vor dem Eintauchen des Glases in flüssigen Sauerstoff habe ich noch zwecks Korrektion den Einfluß des freien Verdampfens festgestellt. Diese Größe hängt natürlich von der Höhe des Niveaus des verflüssigten Gases ab, das sich in dem versilberten Vakuumgefäß befindet. So fand ich, daß 0,1 Gramm Sauerstoff innerhalb 1 Minute und 3 Sekunden verdampfte. Darauf nahm ich alles schnell von der Wage, führte behutsam das Stück Glas in den flüssigen Sauerstoff ein, um nicht durch ein zu plötzliches Einführen ein zu schnelles Sieden der Flüssigkeit zu verursachen und, bevor es noch zu sieden aufhörte, stellte ich alles nochmals auf die Wagschale. Mit dem Aufhören des Siedens betrachtete ich den Versuch als beendet, wog das Gefäß, und ließ es noch solange auf der Wage stehen bis wiederum 0,1 g Sauerstoff verflüchtigt war

0,1 g verdampft vor dem Versuche in . .	1′3″
0,1 g » nach » » » . .	1′7″
Der Versuch dauert	1′56″
Gesamtgewicht vor dem Einwerfen . . .	117,9 g
» nach » » . . .	116,8 g
	0,9
Freie Verdampfung während des Versuches	0,178
Verdampft durch die Wärme des Glases.	0,722
Gewicht des Glaskörpers	1,260
Die Temperatur des siedenden Sauerstoffes bei 717 m ist	−182,9°[1]
Anfangstemperatur des Glases	+ 15,6°
	198,5°
Verdampfungswärme des Sauerstoffs. . .	52,07

[1] H. Alt, Ann. d. Phys. (4) **13,** 1020 (1904).

$$\chi = \frac{0{,}722 \cdot 52{,}07}{1{,}260 \cdot 198{,}5} = 0.150 \ .$$

Die Korrektion ist 0,178; sie beträgt also 19,7 % der gesamten Menge des verflüssigten Gases.

Die Temperatur maß ich mit einem Pentanthermometer. Übrigens kann man, wenn der Sauerstoff ganz rein ist, seine Temperatur aus den Tabellen der anerkannt genauen Messungen von H. Alt entnehmen. Den flüssigen Sauerstoff habe ich in derselben Weise dargestellt wie Tad. Estreicher[1]. Man könnte den flüssigen Sauerstoff auch durch flüssige Luft ersetzen, wenn die Temperatur der letzteren zur gegebenen Zeit bekannt wäre, und wenn man vor und nach dem Versuch den Gehalt an Sauerstoff und an Stickstoff in dem Vakuumgefäß feststellen könnte, woraus sich dann etwa mit Hilfe der Tabelle von Baly[2] über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Luft und ihrer Dampfphase, die verdampfte Stickstoff- und Sauerstoffmenge ableiten ließe. Das Verhältnis dieser verflüssigten Gase ändert sich jedoch in jedem Moment und es bei einem jeden Versuche genau zu berechnen, würde ziemlich schwer sein. Die Fehler indessen, die allenfalls dadurch entstehen könnten, sind verhältnismäßig unbedeutend. Dewar hat konstatiert, daß es kein großer Unterschied ist, wenn man statt Sauerstoff ältere Luft nimmt.

Wie aus der Berechnung ersichtlich ist, ist die Korrektur im Verhältnis zu dem ganzen Betrag der verdampften Menge Sauerstoff während des Versuches sehr groß, in oben zitiertem Falle beträgt sie über 19 %, und dieser Fall ist seinem Betrage nach nicht der größte.

[1] Rozprawy d. Krak. Akad. **44**, A, 126 (1904); Zeitsch. f. komprim. Gase **8**, 20 (1905).

[2] Philos. Mag. (5) **49**, 517 (1900).

Ähnliches habe ich ebenfalls immer konstatiert; als Beispiel zeige ich hier nur einen Fall: das Zink.

Tabelle III.

N	Durch Eintauchen von 2 g Zink verdampf. Menge der flüssig. Luft in g	Die berechnete Korrektion g	Das Verhältnis der Korrektion zur Gesamtmenge der verd. Luft	Spezifische Wärme
1	0,72	0,15	**20** %	0,072
2	0,80	0,13	**16** %	0,084
3	0,78	0,09	**12** %	0,086
4	0,85	0,14	**16** %	0,088
5	0,85	0,10	**12** %	0,095

Man könnte zwar diese Korrektionen vermindern, wenn wir größere Mengen der Substanz ins Kalorimeter einführten. Dann aber verlängern wir die Dauer des Versuches und machen dadurch dessen Endergebnis unsicher.

Der hauptsächlichste Nachteil dieser Methode liegt aber darin, daß der Prozeß der Verdampfung sich nicht immer so gestaltet, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Bei zu schnellem Verdampfen treten nämlich in der flüssigen Luft, infolge der plötzlichen Aufhebung von Siedeverzügen usw., stürmische Aufkochungsvorgänge auf, und es spritzen infolge dessen ganz kleine Teilchen der Flüssigkeit in Form feiner Tröpfchen hoch aus dem Vakuumgefäß heraus, endlich bringen die verhältnismäßig wärmeren oberen Teile des Vakuumgefäßes bei der Berührung mit wallender flüssiger Luft beträchtliche Mengen der Flüssigkeit zur Ver-

dampfung, was sich aber direkt durch Berechnung nicht ermitteln läßt.

Dewar hat sich bemüht, alles zu tun, um den Prozeß des Siedens möglichst konstant zu gestalten. In seinem Verfahren findet das Sieden statt in einer Umgebung, die selber die Siedetemperatur besitzt; das Kalorimeter-Vakuumgefäß Dewars hat in allen seinen Teilen gleichmäßige Temperatur.

Die Resultate, die ich in Tabelle IV zusammengestellt habe und die das Resultat meiner eigenen Erfahrungen sind, zeigen, wie wenig Sicherheit das Verfahren von Forch, Nordmayer und Bernoulli hat, auch dann, wenn es sich nur um ungefähre Werte der spezifischen Wärme handelt.

Tabelle IV.

N	Spezifische Wärmen						
	Benzoesäure	Zink	β-Naphthol	Glas	Kobalt	Salicylsäure	Bernsteinsäure
1	0,165	0,072	0,139	0,112	0,081	0,155	0,181
2	0,178	0,084	0,149	0,115	0,089	0,158	0,182
3	0,190	0,086	0,152	0,125	0,089	0,165	0,184
4	—	0,088	0,157	0,132	0,089	0,165	0,186
5	—	0,095	0,164	0,140	0,089	0,170	0,193
6	—	—	0,174	0,145	0,091	0,171	0,195
7	—	—	0,180	0,149	0,095	0,173	0,197
8	—	—	0,191	0,150	0,099	0,173	0,197
Der %-sche Unterschied zwischen d. höchst. und kleinst. Werten	**13 %**	**24 %**	**27 %**	**25 %**	**15 %**	**10 %**	**8 %**

B. Kalorimetrische Mischungsmethode.

Es scheint, daß die in höheren Temperaturen üblichste Methode, die kalorimetrische Mischungsmethode, bis jetzt die sichersten Resultate der Messungen der spezifischen Wärme der festen Elemente auch in niedrigen Temperaturen gibt.

Um sich besser über die Ursachen der etwa bei der Mischungsmethode vorkommenden Fehler orientieren zu können, wollen wir zunächst die Formel zur Berechnung der spezifischen Wärme näher betrachten:

$$Z = \frac{(F + K + R + T)D}{M \cdot E},$$

wo

F den Wasserwert der Flüssigkeit,
K » » des Kalorimeters,
R » » des Rührers,
T » » des Thermometers,
D den Temperaturabfall der kalorim. Flüssigkeit
M die Masse des untersuchten Körpers in g,
E die Temperaturstrecke, in welcher die spezifische Wärme gemessen wurde, darstellt. Jedes einzelne Glied dieser Gleichung kann, wenn es nicht genau bestimmt ist, eine mehr oder weniger wesentliche Abweichung des Gesamtresultates zur Folge haben. An dieser Stelle kann ich nur die wichtigsten und hauptsächlichsten der eventuell vorkommenden Fehler besprechen. Die gründlichere Erörterung dieses Gegenstandes findet man in der Literatur, wie z. B. bei W. Louguinin und A. Schukarew [1].

Das erste Glied der oben angeführten Gleichung (F + K + R + T) kann ziemlich genau empirisch oder

[1] Méthodes de Calorimétrie, Paris, 1908.

theoretisch auf den Wasserwert umgerechnet werden. Die spezifische Wärme des Wassers muß in diesem Falle als unveränderliche Basis angesehen werden. Nach Vereinbarung nimmt man jetzt für eine kleine Kalorie (cal.) fast allgemein diejenige Wärmemenge, die nötig ist, um die Temperatur eines Grammes Wassers um einen Grad zu erhöhen, und zwar von $+14{,}5^{\circ}$ auf $+15{,}5^{\circ}$. Da nun aber die kalorimetrischen Messungen in der einen oder der anderen Richtung dieses winzige Gebiet überschreiten, so macht man dabei stets einen kleinen Fehler, der indessen bei 500 ccm Wasser 0,04 % nicht übersteigt.

Die Richtigkeit und Genauigkeit des Wertes des zweiten Gliedes D im Zähler hängt von vielen Umständen ab: von der Präzision dieser Größe hängt im Wesentlichen das Gelingen der ganzen Messung ab. Der Grad der Präzision des Thermometers, Erfahrung des Beobachters, spielen bei Bestimmung dieser Größe eine fast ebenso wichtige Rolle wie äußere Einflüsse, z. B. der zufällige Wärmeaustausch durch Strahlung, Leitung und Konvektion, auch das Nachhinken der Einstellung im Thermometer. Mit bloßem Auge läßt sich aber leicht $^1/_4$ des Abstandes zwischen zwei benachbarten Teilstrichen ablesen: da nun dieser Abstand bei den meisten im Gebrauch befindlichen kalorimetrischen Thermometern $^1/_{50}{}^{\circ}$ beträgt, so ist die Genauigkeit der Ablesung gleich $^1/_{200}{}^{\circ}$; vorausgesetzt, daß die Temperaturerniedrigung nur 1° beträgt, so ist der größte Fehler nicht größer als 0,4 %. Wenn wir aber bedenken, daß der erfahrene Beobachter imstande ist, sogar $^1/_{10}$ der kleinsten thermometrischen Teilung abzulesen, wenn wir weiter bedenken, daß die üblichste Temperaturerniedrigung bei den Messungen der spezifischen Wärme größer als 1° gemacht werden kann, so kann dieser Fehler leicht auf 0,1 % oder noch weniger reduziert werden.

Der Fehler, der sich am schwierigsten beseitigen läßt, ist ohne Zweifel der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die von Regnault-Pfaundler gegebene Methode, die sich auf Newtons Abkühlungsgesetz gründet, welches für kleinere Temperaturunterschiede mit annehmbarer Genauigkeit gilt [1], sucht diese Fehler in gewissem Maße zu beseitigen.

Diese Methode teilt den kalorimetrischen Versuch in drei Perioden, nämlich die Anfangsperiode — vor dem Einwerfen des Körpers —, die Hauptperiode und die Schlußperiode, — nachdem der Körper schon die Temperatur des Bades angenommen hat.

Die Formel, welche diesen Prozeß ausdrückt, hat folgende Gestalt :

$$C = nv + \frac{v' - v}{\Theta' - \Theta}\left(\frac{\Theta_n + \Theta_o}{2} + \sum_1^{n-1} \Theta - n\Theta\right),$$

wo :

C die Korrektionsgröße (in Graden ausgedrückt) ist,
n die Zahl der Zeiteinheiten in der Reaktionsperiode,
v die Geschwindigkeit der Temperaturänderung in der Anfangsperiode,
v′ die Geschwindigkeit der Temperaturänderung in der Schlußperiode,
Θ_o die Temperatur bei Beginn der Hauptperiode,
Θ', Θ die mittleren Temperaturen des Kalorimeters während der Anfangs- bezw. Schlußperiode,
$\Sigma_1^{n-1}\Theta$ die Summe aller abgelesener Kalorimetertemperaturen der Hauptperiode mit Ausnahme der ersten und letzten bedeutet.

Die einfachen, nicht zu lange währenden Versuche werden gegenwärtig gewöhnlich mit Hilfe dieser Korrektionsformel berechnet.

[1] Pogg. Ann. **129**, 117, 1866; Müller-Pouillet-Pfaundler, 10. Aufl. Bd. III, 177.

Die bei komplizierteren Versuchen relativ größeren Fehler erklären sich eben dadurch, daß diese Korrektionsformel auf dem Abkühlungsgesetze Newtons basiert, das, wie wir schon erwähnt haben, nur dann gilt, wenn der Temperaturunterschied gering ist und nur für stetiges, lang hingezogenes Abkühlen geprüft ist. Im Kalorimeter haben wir aber nur mit plötzlichen Änderungen der Temperatur zu tun. Es ist «wohl möglich, daß die Mitführungsströmungen, von denen das Abkühlen zum Teil herrührt, nicht sogleich in ihrem vollen Umfange auftreten; und aus diesem Grunde ist die Geschwindigkeit des Abkühlens nach einer plötzlichen Temperaturänderung durchaus nicht identisch mit der während einer langsam statthabenden»[1]. — Theodore W. Richards macht darauf aufmerksam, daß für jedes kalorimetrische Thermometer eine Korrektion für genau einzuhaltende Versuchsbedingungen festgestellt werden soll, um etwaigen, durch Nachhinken des Thermometers entstehenden Fehlern vorzubeugen. Er findet nämlich mit L. J. Henderson[2] in seinen Versuchen, bei denen die Temperaturerhöhung ziemlich bedeutend war (3,37° bis 3,38°), daß die Korrektion der gesamten Temperaturerhöhung aus dem genannten Grunde um 0,23 % herumschwankt.

In dem mich näher angehenden Falle, wo nur von einem Sinken der Temperatur die Rede sein kann, behalten die Betrachtungen T. W. Richards nur dann ihren Wert, wenn die Temperatur während der Anfangs- und Hauptperiode fällt, in der Schlußperiode indes zu steigen anfängt, in dem Falle also, wo die sogen. toten Punkte eintreten. Wenn aber die Temperatur während

[1] Th. W. Richards, Zeit. f. ph. Ch. **52,** 552, 1905.
[2] Ibid., S. 562.

aller drei Perioden fällt, dann kann selbstverständlich von einer Korrektion dieser Art nicht mehr die Rede sein. Dieses läßt sich leicht z. B. dadurch erzielen, daß man größere Mengen der kalorimetrischen Flüssigkeit oder auch kleinere der untersuchten Substanz nimmt.

Die größte Aufmerksamkeit widmete man der Korrektion wegen Wärmeverlust oder Gewinn. Louguinin und Schukarew[1] betrachten den einfachen kalorimetrischen Versuch als korrekt, wenn die Korrektion nicht über 3 % im Verhältnis zum totalen Temperaturanstieg bezw. -abfall hinausgeht. Die Resultate der Messungen werden nur dann als vollständig und sicher angesehen, wenn alle Korrektionen, die auf unsicherer Anwendung des Newtonschen Abkühlungssatzes beruhen, entbehrt werden können. T. W. Richards, L. J. Henderson, G. S. Forbes und S. Holman[2] verfielen auf den Gedanken, die Temperatur im äußeren Mantel des Kalorimeters künstlich gleichzeitig und mit derselben Geschwindigkeit zu ändern, wie das Kalorimeter selbst seine Temperatur ändert. Dadurch wird die Wärmezufuhr oder Abnahme während des Versuches im Kalorimeter wirklich adiabatisch gemacht. Auf diese Weise wird durch das Kalorimeter weder von der Umgebung Wärme aufgenommen noch nach außen abgegeben. Die zahlreichen experimentellen Untersuchungen dieser amerikanischen Forscher bestätigen die Zweckmäßigkeit dieser ihrer Ideen.

Die Bestimmung der Größe M kann natürlich sehr genau ausgeführt werden, ein merklicher Fehler kann in diesem Falle nur zufälliger Natur sein. Die Masse des untersuchten Körpers kann aber als Wärmeleiter

[1] Méth. de Calor., S. 61, 1908.
[2] Zeit. f. ph. Ch. **52,** S. 555 und die Fußnote, 1905.

oder als Wärmeisolator seinen Einfluß auf die Dauer des Versuches haben und infolgedessen auch auf die Größe D.

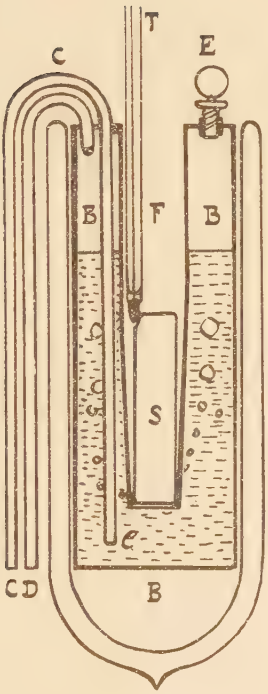
Die Präzision der Messungen der ganz niedrigen Temperaturen läßt, sofern man nicht mit einem Gasthermometer arbeitet, viel zu wünschen übrig. Die Genauigkeit des gewöhnlichen kalibrierten Thermoelementes kann in dem Gebiete zwischen $+15^{\circ}$ und -190° etwa $\frac{1}{4}$ % ausmachen.

Dazu kommt noch der Umstand, daß der Körper im Momente des Transportes vom Kühlbade ins Kalorimeter ein wenig an Wärme verliert oder kalte Luft mitreißt. Dieser Transport wird auf zweierlei Weise ausgeführt, indem man entweder einfach den an einem Faden hängenden Körper mit der Hand haltend ins Kalorimeter trägt, wozu man 1–2 Sekunden braucht, oder man bewerkstelligt diesen Transport mittels eines speziell konstruierten Apparates [1]. (Siehe nebenstehende Figur.)

Das erste Verfahren liefert Resultate, die etwas zu klein ausfallen; beim Benutzen des erwähnten Apparates reißt der in die kalorimetrische Flüssigkeit fallende Körper etwas kalte Luft mit, und die Resultate sind in diesem Falle zu hoch. Das erste wie das zweite Verfahren braucht also spezielle Korrektionen, die in der Tat angewendet worden sind (vgl. die eben zitierte Abhandlung).

Mittels der kalorimetrischen Mischungsmethode läßt sich in ganz einfach konstruierten Kalorimetern eine solche Genauigkeit erzielen, daß der eventuell vorhandene Fehler 5 % nicht erreicht. In den Versuchen aber, die länger dauern, oder die etwas kompliziert sind, kann die Genauigkeit sich weniger günstig gestalten.

[1] Zeit. f. phys. Chemie **70**, 421, 1910.



T. W. Richards' und Jackson's Apparat zum Abkühlen.

Zeichenerklärung : B = doppelwandiger Messingblechmantel ;
C, D = Luftdampfableitungsröhren ;
E = Verschlußschraube im Einfülloch ;
F = Kühlraum ;
S = Substanz ;
T = Thermometer.

Die nachstehenden Messungen der spezifischen und der Atomwärme (bezw. Schmelzwärme) einiger Elemente wurden nach der kalorimetrischen Mischungsmethode ausgeführt, wobei die soeben erörterten Umstände Berücksichtigung fanden. Ich gehe nunmehr zur Beschreibung der Messungen über, und zwar zunächst zu einer kurzen Beschreibung des Kalorimeters und anderer Teile des Apparates.

II. EXPERIMENTELLES.

Das Kalorimeter.

Die ganze kalorimetrische Installation bestand aus einem doppelwandigen, mit Wasser angefüllten, isolierenden Mantel aus gewöhnlichem Weißblech, dann aus einem weiteren zylindrischen Gefäß und schließlich aus dem eigentlichen Kalorimeter. Der aus demselben Material wie der Mantel verfertigte weite Zylinder wurde ebenso wie das Kalorimeter in den Mantel gestellt, und zwar zunächst der weite Zylinder und in diesen das Kalorimeter, sodaß das letztere von der äußeren Umgebung seitlich durch eine Schicht Wasser und zwei Schichten Luft getrennt war. Die kalorimetrischen Gefäße waren von verschiedener Größe (von 250 ccm bis 500 ccm Inhalt), aus Messing- oder Silberblech hergestellt. Als kalorimetrische Flüssigkeit diente mir Wasser und Toluol. Die spezifische Wärme des Toluols habe ich selbst für ein kleines Temperaturgebiet bestimmt. Der durch einen kleinen elektrischen Motor in vertikale Schwingungen versetzte Rührer bestand aus einem ziemlich dünnen Messingblech, an den ein zirka 30 cm langer Messingdraht angelötet war. Das Thermometer, von der Firma Baudin, Paris, war in $^1/_{50}$ Grade eingeteilt, der Wasserwert desselben sowie seiner einzelnen Teile läßt sich aus den Angaben des Konstruk-

teurs über die Maße und die Dimensionen des Thermometers leicht berechnen.

Bei einem solchen Thermometer ist die Reibung des Quecksilbers an den Glaswänden des Thermometers ziemlich groß und es ist deshalb zweckmäßig, gemäß den Angaben Louguinins[1] vor einer jeden wichtigeren Ablesung der Temperatur mittels eines leichten Holzstabes mit einem Stück Kautschukschlauch am Ende das Thermometer leicht zu klopfen. Die Ablesung der Temperatur machte ich anfangs vermittels einer kleinen Lupe und später, nachdem ich mich mehr daran gewöhnt hatte, mit bloßem Auge.

Als Kühlbäder dienten mir fast ausschließlich flüssige Luft und eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther oder Alkohol, Äthylen nur in dem einzigen Falle der Bestimmung der spezifischen, bezw. der Schmelzwärme des festen Chlors. Die Temperatur maß ich mittels eines kalibrierten Thermoelementes oder eines Pentanthermometers von Baudin. — Im allgemeinen verfuhr ich wie Behn[2]. Die Fälle, in welchen es nötig war, ein anderes Verfahren einzuschlagen, werden in der Folge näher erörtert.

Toluol.

Toluol als kalorimetrische Flüssigkeit ist zu den Messungen der spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen besonders gut geeignet, weil sich bei ihm, als einer sehr niedrig schmelzenden Flüssigkeit, auf dem eingetauchten Körper kein Eismantel bildet und dadurch der Versuch kürzer und, was die naturgemäße Folge davon ist, genauer wird. Dazu kommt noch der

[1] Méth. de Calor., S. 7, Paris, 1908.
[2] Wied. Ann. **66,** 237, 1898; Ann. d. Phys. (4) **1,** 257, 1900.

Umstand, daß die spezifische Wärme des Toluols viel niedriger als die des Wassers ist, welcher Umstand uns erlaubt, diese Flüssigkeit dort zu verwenden, wo nur kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung stehen. Toluol hat aber den Nachteil, daß seine spezifische Wärme ihren Wert stark mit der Temperatur ändert (nach de Heen und Deruyts ist sie bei 10° gleich 0,3638, nach Forch bei 18° gleich 0,402) und weiter, daß seine Dampftension bei der Zimmertemperatur schon ziemlich hoch ist. Aus diesem Grunde darf man diese Flüssigkeit nur in dem Falle gebrauchen, wenn der Versuch nicht zu lange dauert. Zwei der oben angegebenen Daten von de Heen und Deruyts und von Forch differieren um 10 %, andere wie z. B. Schiffs[1] und Perrots[2] sind für zu weite Grenzen bestimmt und deshalb für kalorimetrische Versuche, die sich gewöhnlich zwischen 25° und 10° abspielen, nicht geeignet. Deshalb war ich gezwungen, für meine eigenen Zwecke die spezifische Wärme des Toluols selbst zu bestimmen. Zu diesem Zwecke verfuhr ich in der Weise, daß ich zuerst mittels des Wassers die scheinbare spezifische Wärme des Bleis und dann in analoger Weise mit demselben Stück Blei die spezifische Wärme des Toluols selbst bestimmte. In die Berechnung zog ich die scheinbare — aber nicht die wirkliche — spezifische Wärme des Bleis hinein, und zwar aus folgenden Gründen:

Die wahre spezifische Wärme des Körpers ist eigentlich gleich

$$b = \frac{m \cdot d}{M \cdot (D - x)} .$$

[1] Lieb. Ann. **234,** 300 (1886).

[2] Archives d. sc. phys. et natur. (3) **32,** 337 (1894).

wo α den Fall der Temperatur des Körpers während der kurzen Übertragungsperiode vom Kühlbade ins Kalorimeter bedeutet; die Größe α könnte man auf Umwegen berechnen, in ähnlicher Weise z. B. wie T. W. Richards[1].

Die scheinbare spezifische Wärme, die zwar nicht stark von der wirklichen abweicht und die direkt, d. h. ohne irgend eine Korrektion berechnet werden kann, ist gleich

$$s_1 = \frac{w \cdot \delta}{M \cdot \vartheta}.$$

Wenn wir aber die spezifische Wärme der kalorimetrischen Flüssigkeit (also z. B. des Toluols) bestimmen wollen, dann müssen wir nur diejenige Wärmemenge in Rechnung ziehen, die wirklich dieser Flüssigkeit zugeführt resp. genommen wurde; das bedeutet, daß wir aus der scheinbaren und nicht wahren spezifischen Wärme die spezifische Wärme des Toluols berechnen müssen. Die nachstehenden Tabellen (Tab. V, Tab. VI) geben die Resultate der Messungen der scheinbaren spezifischen Wärme des Bleis und die wahre des Toluols.

Über die Reinheit der Substanzen, die ich zu den genannten Messungen verwendete, möchte ich folgendes bemerken:

[1] Zeit. f. phys. Chem. **70**, 425, 1910.

Tabelle V.

Die scheinbare spezifische Wärme des Bleies

Gewicht des Bleis	Wasserwert des Kalorimeters	Endtemperatur (über Null)	Der korrigierte Temperaturabfall des Wassers	Anfangstemperatur des Bleis im Kältebade (unter Null)	Die scheinbare spezifische Wärme des Bleis	Der Durchschnittswert
35,5778	197,33	18,240	1,080	191,86	0,0280	$0,0282_6$
		18,295	1,095	193,40	$0,0283_7$	
		18,865	1,079	192,40	0,0283	

Tabelle VI.

Die spezifische Wärme des Toluols

Gewicht des Toluols	Wasserwert des Kalorimetergefässes	Endtemperatur des Toluols (über Null)	Der korrigierte Temperaturabfall des Toluols	Anfangstemperatur des Bleis im Kältebade (unter Null)	Die spezifische Wärme des Toluols	Der Durchschnittswert
216,0	4,1517	16,010	2,300	192,1	$0,401_0$	$0,401_5$ bei $17,5_0°$.
216,1		17,355	2,345	192,8	$0,401_5$	
216,0		15,678	2,283	192,1	$0,402_0$	

Ich benutzte Substanzen von möglichst hoher Reinheit, obgleich, wie ich noch Gelegenheit zu zeigen haben werde, besonders bei den Versuchen mit Mangan, Natrium und Kalium — die geringe Unreinheit der Substanz nur einen sehr kleinen und oft nicht merklichen Einfluß auf die Resultate der Messungen haben kann. In den vorhergehenden Messungen ist eigentlich nur die Reinheit des Wassers wichtig, aus welchem Grunde ich selbstverständlich nur destilliertes Wasser als kalorimetrische Flüssigkeit verwendete. Blei spielt in meinen späteren Messungen nur eine mittelbare Rolle und daher kommt seine Reinheit hier gar nicht in Betracht. Das Toluol benutzte ich nur nach vorausgegangener Fraktionierung über Natrium.

Nunmehr schreite ich zu den eigentlichen Messungen und in erster Linie zu den Messungen der spezifischen Wärme der Halogene.

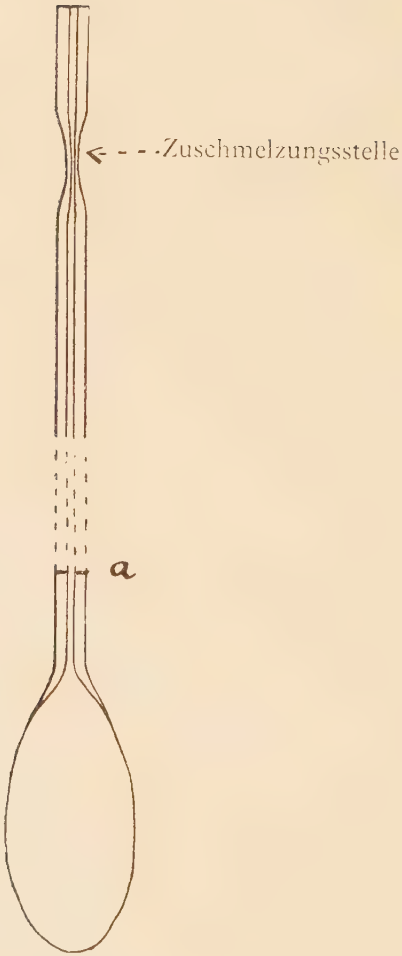
Chlor.

Darstellung. Das reine Chlor stellt man nach Travers[1] dar, indem man auf gepulvertes, mit konzentrierter Salpetersäure ausgekochtes Mangandioxyd mit reiner Salzsäure unter gelindem Erwärmen einwirkt und das entweichende Gas über entwässertes Kupfersulfat und reines Phosphorpentoxyd leitet. Statt Phosphorpentoxyd, das ziemlich schwer in reiner Form darzustellen ist, benutzte ich konzentrierte Schwefelsäure. Man kann das Chlor auch direkt aus den Bomben entnehmen, wo es in hohem Reinheitsgrade vorhanden ist. In letzterem Fall schaltete ich, um ganz sicher zu sein, dieselben Trocken- und Reinigungsapparate ein, die ich

[1] Exp. Unters. von Gasen, S. 46, 1905.

dann benutzte, wenn ich Chlor in zuerst angegebener Weise darstellte. Diese Apparatur war ganz aus Glas, ohne Kautschukverbindungen.

Das auf diese Weise entwickelte und gereinigte Chlor leitete ich anfänglich mittels einer sehr feinen Kapillare in ein eiförmiges ziemlich dünnwandiges Glasgefäß, dessen eine Spitze die Form eines Häckchens besaß, das zum Aufhängen des Gefäßes auf einem Faden diente, die andere dagegen in eine dünnwandige Zuleitungsröhre endete. Das ganze Gefäß wurde, mit der Zuleitungsröhre nach oben, in eine Alkohol-Kohlensäure-Mischung getaucht. Ein solches Gefäß konnte 5 bis 6 g flüssiges Chlor fassen. Nachdem es mit Chlor gefüllt war, wurde die Reaktion, bezw. die Zuleitung aus der Bombe unterbrochen, die Kapillare herausgezogen und die Zuleitungsröhre abgeschmolzen. Dann wurde dieses Gefäß aus dem Kühlbade herausgenommen und im Freien gestellt, um sich zu überzeugen, ob die dünnen Wände der inneren, ziemlich hohen (5 bis 6 Atm.) Druck aushalten können. Der Versuch mißlang indessen: 10 Gefäße dieser Art platzten früher oder später, eines davon sogar schon in dem Kalorimeter, ohne jedoch größeren Schaden anzurichten. Dieses Mißlingen kann man, abgesehen von den in einzelnen Fällen vielleicht zu dünnen Wänden, zwei Ursachen zuschreiben: erstens war nach der Bearbeitung das eiförmige Gefäß vielleicht noch nicht sorgfältig genug abgekühlt und zweitens befand sich die Abschmelzungsstelle zu nahe (1 cm) an den stark abgekühlten (—80°) Teilen des Gefäßes. Um diese beiden Ursachen zu vermeiden, verfuhr ich in der Weise, daß ich das dünnwandige Gefäß sehr sorgfältig und lang in heißer Asche abkühlte und zweitens die Form des Gefäßes in der Weise änderte, wie nebenstehende Figur


Zuschmelzungsstelle
a

zeigt. Die so hergestellte Röhre, welche 15,07 g flüssiges Chlor fassen konnte, hat 24 kalorimetrische Versuche ausgehalten, ohne zu platzen. Sie hat noch den Vorteil, daß sie sehr handlich ist und viel schneller ins Kalorimeter eingeführt werden konnte als die an einem Faden hängenden Körper.

Der Verlust der Wärme ist dank dem oben erwähnten Umstande so minimal, daß man ruhig die dazu gehörige Korrektion vernachlässigen kann[1], umsomehr, als die Oberfläche — Glas — ein schlechter Wärmeleiter ist. — Ganz von den Vorversuchen abgesehen war der Gang der ausgeführten Experimente folgender:

zuerst	zuletzt
Das Gefäß mit Chlor	Dasselbe Gefäß, evakuiert.
In flüssiger Luft	
4 Versuche	4 Versuche
In flüssigem Äthylen	
4 Versuche	4 Versuche
In Alkohol-Kohlensäure-Mischung	
4 Versuche	4 Versuche

In einer jeden Reihe wurden die vier Versuche untereinander auf möglichst ähnliche Weise ausgeführt. Diese Ähnlichkeit bestand zuerst darin, daß das Gefäß in allen Fällen während der Kühlung gleichtief in der Kühlungsflüssigkeit eingetaucht war, zweitens, daß das Gefäß auch während der eigentlichen Versuche gleichtief

[1] Siehe auch drei Seiten weiter die Arbeit von Schmitz.

(8,5 cm bis an die Marke *a*) ins kalorimetrische Wasser tauchte. Diese Maßregeln wurden auch bei den Parallelversuchen mit entleerten und evakuierten Röhren streng beobachtet, sodaß einem jeden Versuche der mit Chlor angefüllten Röhre ganz analoge Versuche mit demselben, jedoch entleerten und evakuierten Gefäße entsprechen. Die Konstanz der Versuchsbedingungen mußte ich deshalb streng innehalten, weil die dem Kalorimeter nicht durch Chlor, sondern durch Glas entnommene Wärme sich nicht genau berechnen läßt in dem Falle, wo die Kapillare des Gefäßes gleich dem Thermometerstiele aus dem Kalorimeter emporragt, und zwar aus folgenden Gründen: erstens ist das Gewicht der eingetauchten Teile nicht leicht exakt zu bestimmen, zweitens übt die, über der kalorimetrischen Flüssigkeit befindliche, ziemlich stark abgekühlte Kapillare einen schwer zu berechnenden Einfluß auf den Verlauf des Versuches aus, was schon z. B. aus dem sich auf der Kapillare bildenden schneeartigen Anflug und ferner — und dieses scheint mit dem oben Gesagten eng verknüpft zu sein — aus der ziemlich langen Dauer des Versuches erhellt.

Die Temperatur des Wassers im kalorimetrischen Mantel versuchte ich möglichst konstant zu erhalten, und auch die Anfangstemperaturen des Kalorimeters so zu wählen, daß die Endtemperatur gleich sein konnte derjenigen des Wassers im kalorimetrischen Mantel. Für den Fall, daß dies wegen der von der Witterung abhängigen Erhöhung der Zimmertemperatur unmöglich war, war ich genötigt, die, freilich sehr kleine, Ausgleichungskorrektion vorzunehmen.

Um die spezifische Wärme des festen Chlors zu bestimmen, war es nötig, es unter seinen Schmelzpunkt, also nach Olszewski unter —102°, abzukühlen. Zu

diesem Zwecke bediente ich mich der flüssigen Luft und des flüssigen Äthylens, als Kältebäder. Um ganz sicher zu sein, daß das Chlor die Temperatur des Kältebades erreicht hat, wurde das Chlor enthaltende Gefäß während 1 $^1/_2$ Stunde mit dem Kühlungsmittel, welches sich in einem versilberten Dewarschen Gefäße befand, gekühlt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gefäß schnell in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter gebracht und der Fall der Temperatur beobachtet. Der Unterschied der Wärmemenge, welche dem Kalorimeter einerseits durch das mittels der flüssigen Luft gekühlte Gefäß mit Chlor, andererseits durch dasselbe nur mittels flüssigen Äthylens gekühlte Gefäß entnommen wurde, ließ die mittlere spezifische Wärme des festen Chlors zwischen dem Siedepunkt der flüssigen Luft und dem des flüssigen Äthylens berechnen. Ganz einfach läßt sich die mittlere spezifische Wärme des flüssigen Chlors berechnen: es genügt, als Kältebad nur das Gemisch von festem Kohlendioxyd und Alkohol zu verwenden, da das Chlor in dem geschlossenen Gefäße im Temperaturintervall von -80° bis ca. $+15^\circ$ flüssig bleibt. Und wenn die mittlere spezifische Wärme des flüssigen und festen Chlors bekannt ist, wird es schon möglich sein, vorausgesetzt daß die Schmelztemperatur des Chlors bekannt ist, seine Schmelzwärme zu bestimmen [1].

[1] Die tiefen Siedepunkte der flüssigen Luft (-192°), des Äthylens (-108°) und des Gemisches von festem Kohlendioxyd und Alkohol (-80°) sind eng mit der hohen Lage Freiburgs verknüpft. Der Druck schwankt hier gewöhnlich zwischen 700 und 710 mm. Diesem Umstande muß ich verdanken, daß Chlor in flüssigem Äthylen relativ leicht erstarrte. — Olszewski, der in Krakau mit Chlor bei höherem Barometerstand arbeitete, war gezwungen durch Verminderung des Druckes die Temperatur des Äthylens zu erniedrigen, um das Chlor zur Erstarrung zu bringen.

Was die Kühlungsmethode anbetrifft, so verfuhr ich ähnlich wie H. E. Schmitz[1]. Behn[2], Schimpf[3] und in neuerer Zeit Richards[4], brachten die zur Untersuchung gelangten Körper nicht direkt in das Kältebad.

Im allgemeinen besteht das Verfahren dieser drei letzteren Forscher darin, daß der Körper sich in irgend einem speziell konstruierten Gefäß befindet (oder einfach in einem Reagensglase, wie bei Behn), das in das Kältebad eingetaucht wird. Nach Behn brauchen die auf diese Weise von einer unmittelbaren Berührung mit dem Kühlungsmittel isolierten Körper 1 ½ Stunden, um die Temperatur des Kältebades anzunehmen, vorausgesetzt, daß der genannte Körper ein Metall ist. In dem in Betracht kommenden Falle, wo es sich um das Abkühlen der schlecht leitenden Glashülle und des gleichfalls schlecht leitenden Chlors — das nebenbei gesagt seine Dichte und den Aggregatzustand ändert — handelt, wird der Ausgleich der Temperatur wohl noch länger dauern.

Deswegen schien mir die Methode von Schmitz (l. c.) besser diesem Zwecke angepaßt zu sein. Schmitz überzeugte sich, daß wenn der Körper direkt in flüssige Luft eingetaucht und nachher unverzüglich ins Kalorimeter gebracht wird, man einen minimalen, nicht in Betracht kommenden Fehler begeht, der noch dazu durch das Erwärmen, welches der Körper auf dem Wege vom Kältebade bis zum Kalorimeter erfährt, kompensiert wird. In meinen Versuchen, wo einmal die durch

[1] Proc. Roy. Soc., **72,** 177 (1903).
[2] Ann. d. Phys. (4,) **1,** 257 (1900).
[3] Zeitschr. f. physik. Chem. **71,** 257 (1910).
[4] Zeitschr. f. physik. Chem. **70,** 421 (1910).

das gefüllte und das andere Mal durch dasselbe leere Gefäß absorbierte Wärmemenge gemessen wurde, wurde dieser Fehler noch sicherer eliminiert, da der eventuelle Fehler in beiden Fällen in derselben Richtung gemacht wurde und infolgedessen durch Subtraktion verschwand. Um aber nicht zu viel Kühlungsflüssigkeit ins Kalorimeter mitzunehmen, wurde das Gefäß vor dem Eintauchen in das Kalorimeter durch flüchtiges Abstreifen an einer Unterlage von Filtrierpapier vom Überschuß des Kühlungsmittels befreit. Die Eishülle, die sich an der Außenwand des Glaskölbchens bildete, verschwand schnell, und der Temperaturausgleich im Kalorimeter trat verhältnismäßig rasch ein.

In nachstehenden Tabellen bedeuten die Buchstaben folgendes:

k = Wasserwert des Kalorimeters,
δ = Fall seiner Temperatur,
Δ = Fall der Temperatur des Gefäßes mit Chlor,
t = Endtemperatur des Kalorimeters,
Q = Die in Kalorien ausgedrückte Wärmemenge, die nötig war, um das Gefäß auf die Endtemperatur des Kalorimeters zu erwärmen.

Die Tabellen VIII, X und XII beziehen sich auf das mit Chlor gefüllte Gefäß, die Tabellen IX, XI und XIII auf das zugeschmolzene evakuierte Gefäß. Das Gefäß wurde evakuiert, um die, obzwar geringe, Wärmemenge, welche zum Erwärmen von etwa 12 ccm Luft nötig war, nicht in Rechnung zu ziehen.

Tabelle VIII.

Gewicht des Chlors: 15.0722 g.
Temperatur des Kältebades: —80°.

k	δ°	Δ°	t°	Q
503.35	0.952	95.71	15.707	479.33
503.45	0.935	95.41	15.415	470.73
503.82	0.965	95.28	15.285	486.20
503.40	0.960	95.69	15.668	483.35

Tabelle IX.

Evakuiertes Gefäß.
Temperatur des Kältebades: —80°.

k	δ°	Δ°	t°	Q
503.38	0.313	95.78	15.782	157.80
504.02	0.318	95.34	15.345	160.28
503.65	0.318	95.71	15.707	160.16
503.86	0.313	95.53	15.530	157.70

Tabelle X.

Gewicht des Chlors: 15.0722 g.
Temperatur des Kältebades: —108°.

k	δ°	Δ°	t°	Q
503.74	1.812	123.52	15.520	912.80
503.36	1.794	123.63	15.628	903.12
503.58	1.820	123.41	15.406	916.40
503.39	1.802	123.66	15.660	907.64

Tabelle XI.

Evakuiertes Gefäß.
Temperatur des Kältebades: —108°.

k	δ^0	Δ^0	t^0	Q
503.48	0.300	124.40	16.400	151.06
503.55	0.313	124.35	16.346	157.61
503.55	0.312	124.87	16.874	157.11
(503.55)	(0.339)	(124.32)	(16.320)	(170.71)

Das Gefäß war in den beiden entsprechenden Versuchsserien gleich tief in das Kältebad eingetaucht. Nur in dem letzten Versuch wurden die Bedingungen absichtlich etwas geändert, um sich Rechenschaft zu geben, welch einen Einfluß die Tiefe der Eintauchung auf die Resultate haben kann; es wurde der Glasstiel des Kölbchens um etwa 4 cm tiefer als sonst eingetaucht. Wie zu erwarten war, war im letzteren Falle die Wärmemenge, die durch das Glaskölbchen dem Kalorimeter entnommen wurde, größer als in den drei vorhergehenden normalen Versuchen. Selbstverständlich wurde diese Zahl bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

Der Mittelwert für Q aus der Tabelle XI berechnet beträgt demnach 155.26 Kal. Wenn wir dieses Resultat mit dem aus der Tab. IX berechneten Mittelwerte für Q, welcher 158.99 beträgt vergleichen, bemerken wir einen scheinbaren Widerspruch, der nämlich darin besteht, daß das auf —108° abgekühlte Gefäß weniger Wärme brauchte, um auf die Endtemperatur des Kalori-

meters erwärmt zu werden als dasselbe Gefäß, wenn es nur auf — 80° abgekühlt wurde. Zwei Ursachen erklären diesen scheinbaren Widerspruch: erstens, daß das Gefäß nicht so tief ins Äthylen wie in das Gemisch von festem Kohlendioxyd und Alkohol eingetaucht wurde; zweitens blieb bei einem so schnellen Übertragen des Gefäßes vom Kältebad in das Kalorimeter immer ein wenig vom Kühlungsmittel am Glaskölbchen hängen und das breiartige Kohlendioxyd-Alkohol-Gemisch ließ sich noch schwerer von der Außenwandung des Gefäßes entfernen, als das flüssige Äthylen. Übrigens hat dieses auf den Gang und die Resultate des Versuches keinen erheblichen Einfluß, worüber uns die Tab. IX überzeugen kann: es ist klar, daß die Menge des an den Wänden des Gefäßes adhärierenden Gemisches sehr konstant ist, da Q in allen Fällen beinahe denselben Wert hat, nämlich 158.98 ± 0.73 Kal.; die mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt also ± 0.46 %.

Tabelle XII.

Gewicht des Chlors: 15.0722 g.
Temperatur des Kältebades: —192°.

k	δ^0	Δ^0	t^0	Q
502.82	2.502	207.3	15.315	1258.0
503.44	2.487	207.3	15.325	1252.2
503.40	2.483	207.4	15.412	1249.9
503.42	2.497	207.4	15.423	1256.1

Tabelle XIII.

Evakuiertes Gefäß.

Temperatur des Kältebades: —192°.

k	δ^0	Δ^0	t^0	Q
503.64	0.623	207'58	15.582	313.77
503.4	0.635	207.9	15.910	319.67
503.4	0.625	207.9	15.940	314.63
503.6	0.628	208.0	16.010	316.30

Aus der Tabelle VIII überzeugt man sich durch Berechnung, daß das Gefäß mit Chlor vom Kalorimeter auf einen jeden Grad zwischen —80° und der mittleren Endtemperatur t^0..... 5.0240 Kal. nimmt.

Das Glasgefäß allein nimmt auf 1° derselben Strecke 1.6632 Kal. (Tab. IX).

Die Differenz, d. h. .... 3.3608 Kal. entspricht also 15.0722 g Chlor.

Die 1 g entsprechende Zahl der Kalorien, d. h. die spezifische Wärme des flüssigen Chlors zwischen —80° und + 15° beträgt demnach

$$C_l = 0.2230 \text{ kal.}$$

Diese Wärmemenge schließt in sich noch einen minimalen Betrag für die Verdampfungswärme ein, denn obschon bei der Temperatur —80° die Dampftension des Chlor unbedeutend ist (nach Knietsch[1] beträgt sie 62,5 mm), so steigt sie bei der Endtemperatur des Kalorimeters, d. h. bei 15°, bis etwa 5.75 Atm., eine dem ent-

[1] Lieb. Ann. **259**, 124 (1890).

sprechende Flüssigkeitsmenge geht in Dampfform über. Der Fehler, der infolgedessen gemacht wird, ist verschwindend klein, da die Kapillare des Stieles sehr eng war (ca. 1.5 mm lichter Weite) und, was damit verknüpft ist, das Volumen des darin enthaltenen Dampfes sehr klein war; umso mehr als die Flüssigkeit beim Erwärmen im Kalorimeter einen größeren Raum einnahm und beinahe das ganze Glaskölbchen ausfüllte, so daß wirklich nur die Kapillare in dem engen Stiele mit Dampf gefüllt war. Man darf also in den Grenzen der Genauigkeit des Versuches die angegebene Zahl als exakt betrachten. Jedenfalls hat der eventuelle Fehler auf die Bestimmung der spezifischen Wärme des festen Chlors und seine Schmelzwärme keinen Einfluß.

Bis jetzt gab es nur eine experimentell bestimmte Zahl für die spezifische Wärme des flüssigen Chlors, und zwar zwischen 0° und +24°. Diese Zahl stammt von Knietsch[1] und sie beträgt 0,2262; wie zu erwarten war, ist der von mir bei tieferen Temperaturen bestimmte Wert niedriger. Die Differenz aber ist nicht sehr hoch, da sie 1.4 % beträgt.

Nachdem man aus der Tabelle XI die Wärmemenge berechnet hat, welche dem Glasgefäße allein pro 1 Grad auf der Strecke zwischen —108° und der Endtemperatur zugeführt wird, kann man aus Tabelle X diejenige Wärmemenge ermitteln, welche vom Chlor auf derselben Strecke aufgenommen wird. Streng genommen sind die in dieser Tabelle angegebenen Versuche wegen der kleinen Schwankungen in der Endtemperatur nicht gleichwertig. Die Strecke von —108° bis zu dem Schmelzpunkt des Chlors bleibt konstant, wohl aber ändert sich die Strecke von der Schmelztemperatur bis

[1] Ber. d. V. Kong. f. angew. Chem., I, 672, Berlin, 1903.

zu der schwankenden Endtemperatur des Kalorimeters Da aber die spezifische Wärme des flüssigen Chlors uns schon bekannt ist, so sind wir imstande die entsprechende Korrektion zu berechnen. Das hat aber keinen Zweck, da die Größe dieser Korrektion unter der Grenze der Beobachtungsfehler liegt (0,06 %). Es genügt, die Angaben der Tab. VIII und IX und diejenigen der Tab. X und XI auf dieselbe Endtemperatur umzurechnen, z. B. auf + 15,41°, und dann erhalten wir das Resultat :

Chlor allein absorbiert 755,47 Kal. auf der Strecke —108° bis +15.41°.

Chlor allein absorbiert 320.65 Kal. auf der Strecke —80° bis +15.41°.

Die Differenz von 434.82 Kal. gibt uns diejenige Wärmemenge, welche dem Chlor auf der Strecke —108° bis —80° vom Kalorimeter abgegeben wurde ; es entfallen also auf 1 g 28.849 Kal.

Um die spezifische Wärme des festen Chlors zu berechnen, kann man analog verfahren, indem man aus den in den Tab. XII und XIII angegebenen vier Versuchen den auf gleiche Temperatur reduzierten Mittelwert berechnet ; es folgt daraus :

Chlor allein nimmt auf 938.58 Kal. auf der Strecke —192° bis +15.41°.

» » » » 755.47 kal. auf der Strecke —108° bis +15.41°.

Die Differenz : 183.11 ist diejenige Wärmemenge, die von 15.072 g Chlor auf der Strecke —192° bis —108° dem Kalorimeter entzogen wurde. Demnach beträgt die spezifische Wärme des festen Chlors auf der genannten Strecke

$$C_s = 0.1446 \text{ k.}$$

woraus sich die Atomwärme des festen Chlors zu 5.129 ergibt. Die letztere ist also, entsprechend der niedrigen Temperatur, bei welcher sie bestimmt wurde, etwas niedriger als die gewöhnlich als mittlere Atomwärme der Elemente angenommene Zahl.

Aus den angeführten Daten läßt sich die Schmelzwärme des Chlors ableiten, wenn seine Schmelztemperatur bekannt ist. Die bereits früher angegebene Zahl 28.849 Kal. ist diejenige Wärmemenge, welche durch 1 g Chlor auf der Strecke -108° bis -80° dem Kalorimeter entzogen wird, und sie besteht aus der spezifischen Wärme des festen Chlors zwischen -108° und seiner Schmelztemperatur, aus der Schmelzwärme und der spezifischen Wärme des flüssigen Chlors von dem Schmelzpunkt bis -80°.

Daraus ergibt sich:

$$C_f = 28.849 - 28\ C_l + (C_l - C_s)x\ ,$$

$$\text{oder: } C_f = 22.606 + 0.07835x\ .$$

wo x den Abstand der Schmelztemperatur von -108° bedeutet.

Die Schmelztemperatur des Chlors ist nicht genau bekannt. Olszewski fand, daß sie ungefähr der Siedetemperatur des Äthylens unter normalem Druck gleich ist, welche er zu -102° angenommen hatte. Jedoch erwies es sich aus späteren Messungen, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, daß diese Temperatur zu hoch ist, denn das Äthylen siedet in Wirklichkeit bei ungefähr $-103{,}5^{\circ}$. Diese Unsicherheit hat aber keine große Bedeutung. Aus den oben angegebenen Formeln geht hervor, daß 1 Grad Unsicherheit in der Schmelztemperaturbestimmung eine Änderung der Schmelzwärme um 0,078 Kal. hervorruft.

Wenn die Schmelztemperatur zu —102° angenommen wird, dann ergibt sich für die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Gleichung die Zahl 23,09 Kal., nimmt man dagegen —103,5° an, so wird diese Größe kleiner, sie beträgt dann 22.96 Kal. Letztere Zahl ist als die Schmelzwärme des Chlors anzunehmen. Hier seien noch die für dieses Element erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Spezifische Wärme des festen Chlors (—192° bis —108°) = 0,1446 Kal.

Atomwärme des festen Chlors = 5,13 Kal.

Schmelzwärme des Chlors (—103.5°) 22.96 Kal.

Spezifische Wärme des flüssigen Chlors (—80° bis +15°) : 0.2230.

Brom.

Für Brom sind schon Bestimmungen der spezifischen Wärme gemacht worden, aber nur bis —80°. Diese Messungen haben Andrews [1] (für flüssiges Brom, zwischen 13° und 45°) und Regnault [2] (für festes, zwischen —78° und —20°) ausgeführt. Es schien mir also von Interesse, die spezifische Wärme dieses Elementes bei noch tieferen Temperaturen, nämlich zwischen —80° und —192° zu bestimmen.

In dem Falle mit Brom und Jod verfuhr ich anders als mit Chlor, denn wenn es bei Chlor überflüssig war, die spezifische Wärme des Glases zu kennen, so war es in dem Falle mit Brom und Jod durchaus nötig und zwar deshalb, weil die Bestimmung nicht aus der Differenz der Wärmekapazität des gefüllten und des eva-

[1] Quart. Journ. Chem. Soc. 1848, p. 18: Pogg. Ann., **75**, 335 (1848).

[2] Ann. d. Chim. (3), **26**, 268 (1849).

kuierten Gefäßes geschah ; das Brom wurde in ein längliches, dünnwandiges Glasgefäß eingeschmolzen, welches ganz in die Kalorimeterflüssigkeit eintauchte ; dieses war bei Chlor wegen der nicht zu vermeidenden Versuchsbedingungen nicht tunlich, und deshalb mußte man dort das geschilderte Verfahren einschlagen. Notwendigerweise mußte ich demnach die spezifische Wärme des Glases, welches zum Herstellen der Glasgefäße gebraucht wurde, für das entsprechende Intervall der Temperaturen bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde ein Stück Glasröhre aus leicht schmelzbarem Glase zu einer für das Kalorimeter passenden Form zusammengebogen und an einem dünnen Faden befestigt. Beim Abkühlen dieser Röhre, und später des Broms und Jods, verfuhr ich wie Behn, d. h. ich kühlte den Körper nicht direkt in der flüssigen Luft, bezw. in dem Gemische vom festen Kohlendioxyd und Alkohol, sondern indirekt, d. h. die Körper waren in ein passendes Reagensrohr eingeschlossen und das letztere wurde in das Kältebad eingetaucht. Die Kühlungsdauer mußte deswegen etwas länger sein, als beim Chlor ; nach etwa 2 Stunden zeigte das Thermometer ungefähr dieselbe Temperatur in dem Reagensglase wie in der Kühlflüssigkeit, und diese Temperatur im Reagensglase wurde darauf bei den Berechnungen verwendet. Die beiden folgenden Tabellen (Tab. XIV und Tab. XV) geben die Resultate der Messungen der spezifischen Wärme des Glases an : die erste für das Gebiet zwischen -190° und $+17^{\circ}$, die zweite für die Strecke von -80° bis $+17^{\circ}$. Die Berechnung dieser Daten ist so einfach, daß ich nur die mittleren Werte angebe.

Tabelle XIV.

Spez. Wärme des Glases zwischen —190° und +17°.						
Wasserwert des Kalorimeters (Toluolfüllung)	Fall der Temperatur des Kalorim. Toluols	Endtemperatur	Gewicht des Glases	Anfangstemperatur des Glases im Kältebade	Spezifische Wärme	Durchschnittswert
178,02	1,862	17,180	12,2465	—190,0	0,1309	0,1321
178,22	1,858	16,920		—189,2	0,1321	
177,73	1,859	16,600		—190,0	0,1332	

Tabelle XV.

Spez. Wärme des Glases zwischen —80° und +17°.						
Wasserwert des Kalorimeters (Toluolfüllung)	Fall der Temperatur des kal. Toluols	Endtemperatur	Gewicht des Glases	Anfangstemperatur des Glases im Kältebade	Spezifische Wärme	Durchschnittswert
178,67	1,346	15,295	15,9605	—80	0,1598	0,1608
179,36	1,340	15,570		—80	0,1598	
179,51	1,367	15,775		—80	0,1628	

Mit Brom habe ich zwei Serien von Versuchen ausgeführt, die sich dadurch unterscheiden, daß bei der ersten Serie Toluol als kalorimetrische Flüssigkeit, in

der zweiten dagegen Wasser benutzt wurde. Die letzte Serie bestand eigentlich nur aus einem Paar von Versuchen und wurde ausgeführt, um sich zu überzeugen, welcher Unterschied in den Endresultaten entstehen kann, wenn man den Versuch unter anderen Bedingungen ausführt, d. h. bei viel größerem Wasserwert des Kalorimeters und größeren Mengen der untersuchten Substanz. Es ist natürlich, daß dann bei veränderten Versuchsbedingungen andere, zum Teil größere Abweichungen entstehen können, z. B. Verlangsamung des Versuches infolge von größerer Masse des Broms.

Obwohl die Endtemperatur, wie man aus den Tabellen XVI und XVII sieht, nicht in allen Versuchen genau dieselbe war, vernachlässigte ich die übrigens sehr kleinen Korrektionen, da sie, wie es schon beim Chlor gesagt wurde, weit unter der Versuchsfehlergrenze liegen. — Aus der Tabelle XVI überzeugen wir uns nach der Subtraktion derjenigen Wärmemenge, die durch die Glashülle allein dem Kalorimeter entnommen wurde, daß 1 g Brom auf 1° in der Strecke $-192°$ bis 15°, 0,15499 k, in der Strecke von $-80°$ bis 15°, 0,2550 k dem Kalorimeter entzieht.

Wenn man jetzt von der Wärmemenge, die 1 g Brom auf der Strecke $-192°$ bis $+15°$ absorbiert, diejenige Wärmemenge subtrahiert, die es auf der Strecke $-80°$ bis $+15°$ dem Kalorimeter entzieht, so bekommt man:

$$207 \times 0{,}15499 - 95 \times 0{,}2550 = 7{,}85793 \text{ k.},$$

also 1 g auf 1° hundertzwölfmal weniger

$$\frac{7{,}85793}{112} = 0{,}07016 .$$

Diese Zahl ist also die spezifische Wärme des festen Broms zwischen $-80°$ und $-192°$ [1].

[1] Andrews (l. c.) hat dafür etwa 0,08 vermutet.

Tabelle XVI.

Gewicht des Glases	Gewicht des Broms	Wasserwert des Kalorimeters	Korrigierter Fall der Temperatur	Endtemperatur	Die dem Kalorim. entzogene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorim. allein durch Glas entzogene Wärmemenge	Anfangstemperatur des Broms im Kältebade	Auf 1 g Brom auf 1° dieser Strecke entfallen Kalorien:	Durchschnittswert
—192° bis ca. 15°. Toluol als kalorimetrische Flüssigkeit									
1.05	6.808	177.97	1.400°	16.900°	249.160	28.954	— 191.9°	0.15492	
1.05	6.808	178.40	1.392°	15.339°	248.333	28.807	— 192.4°	0.15547	0.15499
1.05	6.808	178.39	1.386°	15.160°	247.248	28.782	— 192.4°	0.15460	
—80° bis ca. 15°. Toluol als kalorimetrische Flüssigkeit									
1.05	6.808	178.31	1.0186°	15.480°	181.620	16.105	— 79.9°	0.2549	0.2550
1.05	6.808	178.48	1.009°	14.685°	180.22	15.970	— 79.9°	0.25508	

Tabelle XVII.

Gewicht des Glases	Gewicht des Broms	Wasserwert des Kalorimeters	Korrigierter Fall der Temperatur	Endtemperatur	Die dem Kalorim. entzogene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorimeter allein durch Glas entzogene Wärmem.	Anfangstemperatur des Broms im Kältebade	1 g Brom auf 1° dieser Strecke absorbiert Kalorien:	Durchschnittswert
—192° bis ca. 15°. Wasser als kalorimetrische Flüssigkeit									
1.3369	22.790	503.957	1.473	15.349°	739.80	36.60	—191.90°	0.14889	0.14889
—80° bis ca. 15°. Wasser als kalorimetrische Flüssigkeit									
1.3369	22.790	503.599	1.096	14.583	552.0	20.332	— 80°	0.23831	0.23831

Aus der Tab. XVII geht hervor, nach einer ähnlichen Berechnung, daß 1 g Brom auf 1° in der Strecke −192° bis 15°, 0.14889 k, in der Strecke −80° bis 15°, 0.23831 k dem Kalorimeter entzieht, und dann erhalten wir ähnlich wie bei Berechnung der ersten Serien:

$$\frac{207 \times 0{,}14889 - 95 \times 0{,}2383}{112} = 0{,}07270 \ .$$

Diese Zahl ist also die spezifische Wärme des festen Broms zwischen −80° und −192°.

Wir haben also zwei Werte:

1. 0,07016 .... im Toluol bestimmt.
2. 0,07270 .... im Wasser bestimmt.

Sie differieren um 3,6 %.

Die erstere Zahl ist von einer größeren und sichereren Versuchsserie abgeleitet, und ich lege ihr deshalb ein größeres Gewicht bei. Die daraus berechnete Atomwärme des Broms ist gleich

5.61.

Diese Zahl ist, ähnlich wie bei Chlor, niedriger als die Dulong-Petit'sche Konstante.

Jod.

Ähnlich wie mit Brom ist es mit den Angaben für Jod. Wir finden nur eine Angabe von Regnault[1] für +9° bis +98° gleich 0.05412. Meine Messungen beziehen sich auf tiefere Temperaturen und zwar auf die Strecke von −191° bis +16° und von −80° bis +17°. Zur Untersuchung gelangte chemisch reines Jod in großen Krystallen, von Kahlbaum. Mit diesem Prä-

[1] Ann. de Chim. (2), **73,** 52 (1840).

parate wurden zuerst ohne weiteres die Messungen gemacht, indem eine Portion der Krystalle in eine Kapsel aus Stanniol, dessen spezifische Wärme vorher von mir experimentell bestimmt worden war, eingewickelt wurde. Die auf solche Weise ausgeführten Versuche gaben aber untereinander abweichende Zahlen, was der störenden Wirkung der zwischen den Krystallblättchen des Jods enthaltenen Luft zuzuschreiben war.

Es war also notwendig, Jod in ganz kompakter Form zur Messung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde mittels ganz einfacher Operationen das geschmolzene Jod in eine dünnwandige Glaskugel eingefüllt und nachdem das Gefäß beinahe voll war, wurde die Kapillare, die als Zuleitungsröhre diente, mittels einer Stichflamme abgeschmolzen. Weiter verfuhr ich ganz analog wie beim Brom. In den folgenden Tabellen (Tab. XVIII und Tab. XIX) sind die Zahlen angegeben, welche die Mittelwerte der Resultate von je drei Bestimmungen sind.

Aus den Daten der Tabelle XIX läßt sich auf ähnliche Weise, wie bei Chlor und Brom, die spezifische Wärme des Jods zwischen den Temperaturen -191° und -80° berechnen. Sie beträgt:

$$\frac{207.948 \times 0{,}04686 - 96.948 \times 0{,}04852}{111} = 0.0454 \text{ kal.}$$

Diese Zahl bedeutet also die spezifische Wärme des Jods zwischen -80° und -191°. Die Atomwärme ist dann:

$$0.0454 \times 126.92 = 5.76 ,$$

während die Atomwärme zwischen -80° und $+17^{\circ}$ gleich ist

$$0.04852 \times 126.92 = 6.16 .$$

Tabelle XVIII.

Gewicht des Jods	Wasserwert des Kalorimeters (Toluol)	Gewicht des Glasgefässes	Die dem Kalorimeter entnommene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorim. allein durch Glashülle entnom. Wärmemenge	Endtemperatur	Anfangstemperatur des Jods im Kältebade	Der Fall der Temperatur des Toluols	Korrektionsbetrag nach Regnault-Pfaundler	Die spezifische Wärme des Jods	Durchschnittswert
26.357	177.6	1.624	149.716	25.20	16.6°	—80°	0.841°	—0.002	0.04891	0.04852
26.357	176.98	1.624	149.900	25.253	16.8°	—80°	0.847°	0.000	0.04887	
26.357	177.367	1.624	147.025	25.227	16.7°	—80°	0.839°	0.000	0.0478	

Tabelle XIX.

—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26.357	178.22	1.624	302.800	44.492	16.5°	—190.9°	1.681°	—0.018	0.04721	0.04686
21.296	178.40	1.451	245.817	39.681	17.1°	—189.9°	1.368°	—0.013	0.04691	
21.296	177.95	1.451	246.290	40.484	17.2°	—191.9°	1.398°	—0.014	0.04646	

Nach der eingangs zitierten Zahl von Regnault hat man für die Temperaturen zwischen +9° und +98° die Atomwärme 6.86, woraus der stetige Anstieg der Atomwärme mit der Temperatur gut ersichtlich ist.

Natrium.

Für die spezifische Wärme des Natriums liegen folgende Angaben vor : von

$$-79.5^\circ \text{ bis } +17^\circ = 0.2830 \text{ (Schüz [1])}$$
$$-28^\circ \text{ » } +6^\circ = 0.2934 \text{ (Regnault [2])}.$$

Ich beabsichtigte die spezifische Wärme dieses Metalls noch für tiefere Grenzen zu ermitteln und zwar für das Intervall von

$$-191^\circ \text{ bis } -80^\circ.$$

Die Hauptschwierigkeit lag darin, daß die starke Aktivität des Natriums es nicht leicht machte, diesem Metall eine für die Versuche passende Form zu geben. Anfangs versuchte ich ähnlich wie bei den Halogenen das entsprechende Stück Natrium in eine Glashülle einzuschließen. Es war aber schwer, die gewünschte Menge (etwa 15 g) in ganz reiner kompakter Form zu erhalten : das geschmolzene Natrium bedeckt sich mit einer Kruste von Natriumoxyd, welche so fest das geschmolzene Natrium einschließt, daß es ziemlich schwer ist, das flüssige Natrium mittels einer Kapillare in ein Glasgefäß hineinzusaugen. Es gelingt freilich, kleine Mengen von 4–5 Gramm einzusaugen, aber es wird

[1] Wied., Ann. **46,** 184, 1892.
[2] Ann. d. Chim. (3), **46,** 268, 1856.

dann regelmäßig das Natriumoxyd in die Kapillare mitgerissen, welches das enge Lumen des Röhrchens zu verstopfen pflegt, so daß der weitere Zufluß des geschmolzenen Natriums abgeschnitten wird; wenn die Kapillare weiter ist, dann wird das Natriumoxyd vom flüssigen Natrium in die Glaskugel hineingezogen. Dieser Schwierigkeit halber bin ich gezwungen gewesen, einen andern Weg einzuschlagen.

In einem kleinen aus Leinwand genähten Säckchen wurden einige Stücke Natrium unter Toluol in einem weiten Reagensglase geschmolzen und mittels eines Glasstabes aus dem Säckchen herausgepreßt, so daß die eventuellen Verunreinigungen, und in erster Linie das Natriumoxyd, in dem Säckchen verblieben, während sich das Natrium oben sammelte; je reiner es aus dem Säckchen herausfloß, desto größer waren die zylinderförmigen Stücke, welche man erhalten konnte. Nach Erlangen einer gewissen Übung war ich imstande, ein Stück von 15–20 g Natrium zu erhalten. Dieses Stück wurde nach dem Erkalten aus dem Reagensglase schnell herausgenommen, von etwa anhaftenden Tropfen Toluol rasch mittels Filtrierpapier befreit, und — wie es schon Regnault tat — in ein gewogenes Stanniolblatt eingewickelt; die schraubenartig zusammengedrehten Enden der Stanniolumwickelung wurden dann stark mit einer Zange zusammengepreßt, so daß das Natrium innen hermetisch abgeschlossen war. Um mich aber zu überzeugen, wie schnell sich das in Stanniol eingewickelte Natrium oxydiert und ob nicht das Stanniol in etwaigen Rissen und vielleicht nicht genug gepreßten Falten größere oder kleinere Mengen Toluol einschließt, wog ich dieses Stück vor und nach einer jeden Serie von vier Versuchen. So war das Gewicht eines Stückes (für die Messungen von -80° bis $+17^{\circ}$)

nach vier Experimenten gleich 28.2491
vor vier Experimenten gleich 28.1505
$\Delta = 0{,}0986$

was also 0.3 % ausmacht.

Das Gewicht des zweiten Stückes (für Messungen von −191° bis +17°) war

nach vier Experimenten gleich 11.5563
vor vier Experimenten gleich 11.5193
$\Delta = 0.0370$

was also ebenso wie im ersten Falle 0.3 % ausmacht. Es ist schwer, theoretisch den Einfluß dieser 0.3 % großen Zunahme zu berechnen, da wir nichts Näheres und Sicheres über ihre Qualität wissen. Hätte aber diese Zunahme einen größeren Einfluß, so könnte man meinen, daß die letzten Versuche einer jeden der beiden Serien deutlich von den ersten Versuchen verschieden sein würden. Das ist aber nicht der Fall. Es ist also klar, daß der Einfluß dieser Zunahme auf die spezifische Wärme des Natriums unter der Versuchsfehlergrenze liegt, die in diesem Falle 1 % nicht erreicht, wie es aus den nachfolgenden Tabellen (Tab. XX und Tab. XXI) erhellt. Nach der Subtraktion der Wärmemengen, die durch die Stanniolumwickelung dem Kalorimeter in beiden Serien entzogen worden sind, kann man ganz einfach die spezifischen Wärmen auf beiden Strecken berechnen:

Zwischen −191° und +18° ist sie
im Mittel gleich . . . . . 0.25887 k.
zwischen −80° und +17° im Mittel gleich 0.27142 k.

Um die spezifische Wärme zwischen −80° und −191° zu berechnen, verfahren wir ganz ähnlich wie bei Brom und Jod. Ich gebe also hier nur das Endresultat an:

$$C = \frac{0.25887 \times 209 - 0.27142 \times 98}{111} = 0.2478 \ .$$

Tabelle XX.

Bestimmung der spez. Wärme des Natrium zwisch. — 191° u. + 18
(11,53 g Na + 1,0687 g Stanniol)

Wasserwert des Kalorimeters (Toluol)	Die dem Kalorimeter genommene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorimeter durch Stanniolhülle allein genommene Wärmemenge	Endtemperatur des Kalorimeters	Anfangstemperatur des Körpers in flüssiger Luft	Korrigierter Fall der Temperatur des kalor. Toluols	Spezifische Wärme des Natriums	Durchschnittswert
178,840	631,64	11,153	18,003°	—190	3,532	0,25909	0,25887
179,048	634,90	11,113	17,920°	—189,9	3,546	0,26069	
178,700	635,44	11,210	18,050°	—191	3,556	0,25886	
178,700	633,30	11,25	17,900	—191,9	3,543	0,25683	
—	—	—	17,968 Mittel	—190,7 Mittel	—	—	

Tabelle XXI.

Bestimmung der spez. Wärme des Natrium zwisch. — 80° u. + 17,25°
(28,20 g Na + 1,4109 g Stanniol)

Wasserwert des Kalorimeters (Toluol)	Die dem Kalorimeter genommene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorimeter durch Stanniolhülle allein genommene Wärmemenge	Endtemperatur des Kalorimeters	Anfangstemperatur d. Natriums in Kohlensäure-Aethermischung	Korrigierter Fall der Temperatur des kalorim. Toluols	Spezifische Wärme des Natriums	Durchschnittswert
179,048	742,33	7,0615	16,625°	— 80°	4,146	0,27032	0,27142
178,84	754,13	7,1130	17,320°	— 80°	4,217	0,27222	
178,79	756,81	7,1260	17,498°	— 80°	4,233	0,27232	
178,70	753,59	7,1290	17,545	— 80°	4,217	0,27082	
—	—	—	17,247 Mittel	—	—	—	

Die Atomwärme zwischen —80° und —191° ist also gleich 5.7, zwischen —80° und +17° ist sie 6.24, was der Dulong-Petit'schen Konstante ungefähr gleich kommt.

Aus der Regnault'schen Zahl ist die Atomwärme in der Nähe von 0° gleich 6.75, was wieder einen stetigen Anstieg mit der Temperatur bedeutet.

Kalium.

Für Kalium hat man folgende Daten:

Von —78.5° bis +23° = 0.1662 (Schütz[1]) und —78° bis 0 = 0.16551 (unsicher) Regnault[2].

Ähnlich wie bei Natrium bestimmte ich die spezifische Wärme des Kaliums zwischen —191° und —80° mittels zwei Serien von Messungen:

Die erste von —191° bis +17° und
» zweite » —80° » +17°.

Die Umhüllung bestand ähnlich wie bei Natrium aus Stanniolblättchen, mit dem einzigen Unterschiede, daß ich mit dem Kaliumstück noch ein Bleistück vom Gewichte von 15.1824 g mit eingewickelt habe, um das Ganze schwerer zu machen, da das Kalium allein ein zu kleines spezifisches Gewicht hat (0.86), um im Toluol, dessen spezifisches Gewicht 0.86 beträgt auf den Boden des Kalorimeters zu sinken. Alles was ich vom Einfluß der Gewichtszunahme auf die Endergebnisse der Messungen bei Natrium gesagt habe, gilt in demselben Grade für Kalium. Die Berechnungsweise ist ganz

[1] Wied., Ann. **46**, 184, 1892.
[2] Ann. Chim. (3), **26**, 261, 1849.

analog derjenigen, die bei Natrium u. a. ausgeführt wurde, nur mußte außer der Wärme, die durch Stanniol absorbiert wurde, noch die vom Stück Blei absorbierte Wärmemenge in Betracht genommen werden.

Die beiden folgenden Tabellen (Tab. XXII und Tab. XXIII) geben die Resultate meiner Messungen an. In der zweiten Serie der Messungen (von -80° bis $+17^{\circ}$) ist nur die erste Zahl nicht in die Rechnung eingezogen, da die berechnete Korrektion über 5 % der ganzen dem Kalorimeter abgenommenen Wärmemenge betrug.

Die spezifische Wärme des Kaliums für die Strecke

zwischen -191° und $+18^{\circ}$ = 0.16081.
» -80° » $+18^{\circ}$ = 0.16776.

Sie ändert sich also nicht so stark mit der Temperatur wie z. B. die des Natriums.

Die spezifische Wärme zwischen -80° und -191° ist dann gleich (s. b. Natrium)

$$C = \frac{0.16081 \times 209 - 0.16776 \times 98}{111} = 0.1551 .$$

Die Atomwärme zwischen -80° und -191° ist dementsprechend gleich 6.06, sie weicht also verhältnismäßig nicht so stark von der Dulong-Petit'schen Konstante ab; zwischen -80° und der gewöhnlichen Temperatur erreicht sie sogar 6.56.

Tabelle XXII.

Bestimmung der spez. Wärme des Kaliums.

(21,91 g Kalium : 1,3405 g Stanniol; 15,1824 g Blei)

Wasserwert des Kalorimeters (Holzoel)	Die dem Kalorimeter genommene gesamte Wärmemenge	Die dem Kalorimeter durch Stanniolhülle allein genommene Wärmemenge	Die dem Kalorimeter durch Bleiblock allein genommene Wärmemenge	Endtemperatur des Kalorimeters	Anfangstemperatur des Kaliums	Korrigierter Fall der Temperatur des Kalorimeters	Spezifische Wärme des Kaliums	Korrektion nach Regnault-Pfaundler
178,78	834,00	13,984	91,652	+ 16,420	—19,15	4,665	0,15990	+ 0,006
178,739	843,64	14,061	95,190	+ 17,500	—19,15	4,720	0,16045	—0,035
178,46	853,74	14,14	95,708	+ 19,241	—19,10	4,784	0,16164	—0,083
178,68	848,54	14,03	94,962	+ 18,015	—19,05	4,749	0,16127	—0,016

Tabelle XXIII.

(24,79 g Kalium : 1,4622 g Stanniol; 15,1824 g Blei)

178,68	156,34	7,1969	45,276	19,107	—8,0	2,554	0,16357	—0,111
179,15	158,090	7,1176	44,527	17,764	—8,0	2,557	0,16719	—0,024
179,15	161,07	7,1687	44,482	17,664	—8,0	2,577	0,16877	+0,005
179,089	160,08	7,1270	44,620	17,247	—8,0	2,569	0,16732	—0,015

Mangan.

Bis zu dem Momente, wo ich meine Versuche begann, war mir für Mangan nur die Zahl von Regnault[1] bekannt, zwischen +14° und 97°: gleich 0.1217 K. Ich habe zwei Serien von Versuchen mit Mangan ausgeführt: die eine von −80 bis +14°, und die andere von −187° bis +14°, und aus diesen beiden Serien habe ich die spezifische Wärme für die Strecke −80° bis −188° berechnet. Erst später ist mir aus der neulich erschienenen Publikation von T. W. Richards und F. G. Jackson[2] die neue Zahl für Mangan zwischen −188° und +20° bekannt geworden.

Für meine Versuche nahm ich ein nach dem Goldschmidt'schen Verfahren erhaltenes Stück Mangan, dessen Analyse gezeigt hat, daß das Metall jedenfalls nicht ganz rein ist; wie es scheint bestehen die Verunreinigungen aus Phosphor- und Siliciumverbindungen des Mangans.

Da aber die spezifische Wärme für die in Betracht kommenden Elemente im untersuchten Gebiet ungefähr

für Phosphor	0.160	[3]
für Silicium	0.118	
für Mangan	0.100	

beträgt, und da es bekannt ist, daß die spezifische Wärme der Substanzen beinahe additiv ist, was aus dem Neumann-Kopp'schen Gesetze folgt, so können die Fehler, die dieser minimalen Verunreinigungen

[1] Ann. d. chim. (3), **63,** 18, 1861.
[2] Zeit. f. phys. Chem. **70,** 443, 1910.
[3] Ibidem.

wegen in den Endresultaten entstehen könnten, so geringfügiger Natur sein, daß sie manchmal kaum nachweisbar sind, und sie werden, da schon die Fehler der kalorimetrischen Methode allein 0.5 % betragen, durch diese verdeckt. Folgende Tabellen (Tab. XXIV und XXV) geben die Resultate an. Die spezifische Wärme zwischen −79.2° und +15° beträgt darnach 0.10906, und zwischen −188.3° und +15° beträgt sie 0.09455, woraus sich die spezifische Wärme des Mangans zwischen −188.3° und −79.2° nach einer ähnlichen Berechnung wie früher bestimmen läßt:

$$C = \frac{0.09455 \times 203.3 - 0.10906 \times 94.2}{109.1} = 0.08203 .$$

und die Atomwärme: 4.505.

Die Atomwärme liegt also viel niedriger als die Dulong-Petit'sche Konstante. Sie verändert sich aber rasch mit der Temperatur, denn zwischen −80° und der gewöhnlichen Temperatur ist sie schon gleich 5.99, und aus der Zahl von Regnault folgt es, daß sie zwischen +14° und +97° bereits 6.98 beträgt.

T. W. Richards' und F. G. Jackson's Zahl für die spezifische Wärme des Mangans zwischen −188° und +20° ist gleich 0.0931; die meinige für beinahe dasselbe Gebiet (−188° bis +14°) ist 0.0945; sie ist also um etwa 1 % höher.

Tabelle XXIV.

Bestimmung der spez. Wärme des Mangans zwischen —188° und +14°

Wasserwert des Kalorimeters (Wasser bez. Toluol)	Gewicht des Mangans	Anfangstemperatur des Mangans im Kältebade	Endtemperatur des Kalorimeters	Korrigierter Fall der Temperatur des Kalorimeters	Spezifische Wärme des Mangans	Durchschnittswert
503,41	58,83	—189,4	14,008	2,053	0,09439	0,09455
178,41	11,016	—187,0	15,015	1,182	0,09477	
178,49	10,515	—188,5	14,830	1,131	0,09448	

Tabelle XXV.

Zwischen —79° und +14°

178,483	19,731	—79,3	14,943	1,1312	0,10869	0,10906
178,568	19,731	—79,4	14,945	1,1378	0,10916	
503,622	53,83	—79,0	14,980	1,097	0,10932	

III. Zusammenstellung.

Es wurden nach der Mischungsmethode folgende kalorimetrische Größen ermittelt:

1. Spezifische Wärme des Toluols bei 17,5° . . . 0,401 k
2. Spezifische Wärme des festen Chlors . . (zwischen —192° u. —108°) . 0,1446 k
3. Atomwärme des festen Chlors . . . . (» » ») . 5,13 k
4. Schmelzwärme des festen Chlors (—103,5°) . . 22,96 k
5. Spezifische Wärme des flüssigen Chlors . (zwischen — 80° u. + 15°) . 0,2230 k
6. Spezifische Wärme des festen Broms . . (» — 192° — 80°) . 0,07016 k
7. Atomwärme des festen Broms . . . . (» » ») . 5,6 k
8. Spezifische Wärme des festen Jods . . . (» — 191° — 80°) . 0,0454 k
9. Spezifische Wärme des festen Jods . . . (» — 80° + 17°) . 0,0485 k
10. Atomwärme des Jods (» — 191° — 80°) . 5,76 k
11. » » » (» — 80° + 17°) . 6,15 k
12. Spezifische Wärme des Natriums . . . (» — 191° — 80°) . 0,2478 k
13. Spezifische Wärme des Natriums . . . (» — 80° + 17°) . 0,2714 k
14. Atomwärme des Natriums . . . . . (» — 191° — 80°) . 5,7 k
15. Atomwärme des Natriums . . . . . (» — 80° + 17°) . 6,24 k
16. Spezifische Wärme des Kaliums . . . . (» — 191° — 80°) . 0,1551 k
17. Spezifische Wärme des Kaliums . . . . (» — 80° + 17°) . 0,1678 k

18. Atomwärme des Kaliums . . . . . (zwischen — 191° — 80°) . 6,06 k
19. Atomwärme des Kaliums . . . . . (» — 80° + 17°) . 6,56 k
20. Spezifische Wärme des Mangans . . . (» — 188° —79,2°) . 0,082 k
21. Spezifische Wärme des Mangans . . . (» —79,2° + 14°) . 0,109 k
22. Atomwärme des Mangans . . . . . (» — 188° —79,2°) . 4,50 k
23. Atomwärme des Mangans . . . . . (» —79,2° + 14°) . 5,99 k

LEBENSLAUF.

Am 22. September 1882 wurde ich, Maurycy Eustachy Staniewski in Grabów nad Wisłą (Polen) geboren. Meine Schulbildung verdanke ich den Gymnasien zu Radom, Częstochowa und Warschau. Nachdem ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger genügt hatte, bezog ich im Herbst 1904 das Polytechnikum zu Coethen (Anhalt), wo ich ein Semester verblieb.

Im Mai 1905 wurde ich an der Universität Freiburg (Schweiz) immatrikuliert und widmete mich hier dem Studium der Chemie und der ihr verwandten Wissenschaften.

Seit Oktober 1907 bekleide ich die Stelle eines Assistenten des II. Chemischen Laboratoriums. Die mündliche Doktorprüfung habe ich am 21. März 1911 bestanden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

In Coethen: Foehr, Heine, Hinz, Keiser, Ostermayer;

In Freiburg: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, v. Estreicher, Girard, Gyr, v. Kowalski.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.